

**Umsetzungen
von Triphenylphosphinalkylenen
mit aktivierten Doppelbindungen**

von
Günter Joachim
aus Nürnberg

1960



Digitized by the Internet Archive
in 2026

Umsetzungen von Triphenylphosphinalkylenen mit aktivierten Doppelbindungen

Der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg

zur

Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt von

Günter Joachim

aus Nürnberg

Als Dissertation genehmigt
von der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Erlangen-Nürnberg



Tag der mündlichen Prüfung: 9. 2. 1968

Dekan: Universitätsprofessor Dr. W. Haupt

Berichterstatter: Universitätsprofessor Dr. H.J. Bestmann

Berichterstatter: Universitätsprofessor Dr. G. Hesse

Meinem verehrten Lehrer,
Herrn Professor Dr. Hans-Jürgen Bestmann,
möchte ich an dieser Stelle für die vielseitige
Förderung und sein stetes Interesse an der
Durchführung dieser Arbeit meinen herzlichen
Dank aussprechen.

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von
August 1965 bis September 1967 im Institut für
Organische Chemie II der Universität Erlangen-
Nürnberg.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
Einleitung	1
1. Allgemeines über die Reaktionen von Triphenylphosphinalkylene mit Doppelbindungen	2
1.1 Allgemeines über die Chemie der Triphenylphosphinalkylene	2
1.2 Reaktion mit der C = O-Doppelbindung	4
1.3 Reaktion mit elementarem Sauerstoff "Autoxidation"	6
1.4 Reaktion mit der C = S-Doppelbindung	7
1.5 Reaktionen mit der C = C-Doppelbindung	9
1.5.1 Michaeladdition zu Verbindungen vom Triphenylphosphinalkylentyp	10
1.5.2 Michaeladdition zu Pyrandervativen	11
1.5.3 Michaeladdition als Sekundärschritt der Reaktion von Triphenylphosphinalkylene mit Chinonen	13
1.5.4 Bildung von Cyclopropanderivaten	14
1.6 Reaktionen mit der C = N-Doppelbindung	16
1.6.1 Synthese von Allenen	16
1.6.2 Wittiganaloge Olefinsynthese	17
1.6.3 Reaktionen mit Phenylisocyanat	18
1.6.4 Umsetzung von Phosphinalkylenen mit Ntrilen	20
2. Eigene Arbeiten	
2.1 Umsetzung basischer Triphenylphosphinalkylene mit Crotonsäureester zu substituiertem Cycloprogramm	22
2.1.1 Präparative Befunde	22

	Seite
2.1.1.1 1.1.2-Trimethylcyclopropancarbonsäure-methylester-3	25
IR- und NMR-Spektrum	26
Konfigurationsermittlung	27
Lösungsmittelleffekte am NMR-Spektrum	29
Massenspektrometrische Ergebnisse	32
2.1.1.2 1.2-Dimethylcyclopropancarbonsäure-methylester-3	33
IR- und NMR-Spektren der Isomeren	35
Konfigurationszuordnung	35
2.1.1.3 1-Methyl-2-phenylcyclopropancarbonsäure-methylester-3	40
Konfigurationsaufklärung und NMR-Spektren der Isomeren	41
UV-Spektrum des 1-Methyl-2-phenylcyclopropancarbonsäuremethylester-3	45
2.1.1.4 1-Methyl-2-propylcyclopropancarbonsäure-methylester-3	47
2.1.2 Mechanismus und sterischer Verlauf der Reaktion	48
2.1.3 Anwendung und Grenzen der Reaktion	59
2.2 Die Reaktion der Triphenylphosphinalkylene mit Fumar- und Maleinsäureester zu den substituierten Buten-(2)-dicarbonsäureestern	60
2.2.1 Präparative Befunde	60
2.2.2 Kernresonanzspektren und Strukturaufklärung IR- und UV-Spektren	61
2.2.3 Reaktionsmechanismus	71
2.3 Michaeladdition stabiler Triphenylphosphinalkylene an die aktivierte C = C-Doppelbindung substituierter Acrylester	77
2.3.1 Allgemeiner Reaktionsablauf und Struktur der Adduktes	77
2.3.2 Michaeladdition basischer Triphenylphosphinalkylene an die C = C-Doppelbindung von Ketenimin	82

3.	Experimenteller Teil	
3.1	Gaschromatographische Trennung der dargestellten Isomerengemische	80
3.2	Allgemeine Arbeitsmethodik zur Darstellung von Triphenylphosphinalkylene	85
3.3	Beschreibung der Versuche	88
4.	Zusammenfassung	114

E i n l e i t u n g

Die Reaktion von Triphenylphosphinalkylenen mit der aktivierten C = C-Doppelbindung führt zur intermediären Bildung von Betainen, die sich in einer Sekundärreaktion stabilisieren.

In Anschluß an Arbeiten von H. J. Bestmann und F. Seng sollte die Umsetzung von α, β -ungesättigten Estern mit Triphenylphosphinalkylenen näher untersucht werden.

Durch Variation der Ester- und Ylidkomponente wurde die zu Cyclopropanderivaten führende intramolekulare Ring-schlußreaktion des Betains erweitert. Auf dieser Basis können allgemeine Aussagen über den Reaktionsmechanismus, die sterischen Faktoren der Übergangszustände und über die Konfiguration der entstehenden substituierten Cyclopropan-carbonsäureester gemacht werden.

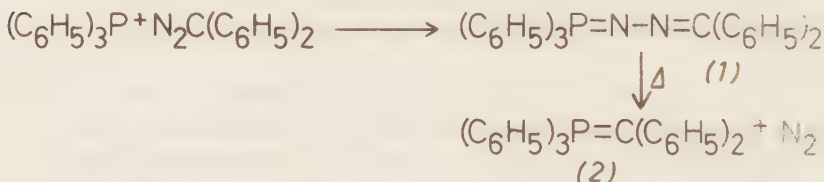
Bei der analog verlaufenden Umsetzung des Phosphinalkylens mit Fumar- und Maleinsäureester konnte der intermolekulare Verlauf der Reaktion durch Verwendung deuterierter Ester aufgeklärt werden.

Die Reaktion stabiler Triphenylphosphinalkylene mit Acrylsäureester führte zu einem Michaeladditionsprodukt. Eine analog verlaufende Reaktion wurde bei der Umsetzung von basischen Triphenylphosphinalkylenen mit Ketimininen beobachtet.

1. Allgemeines über die Reaktionen von Triphenylphosphinalkylenen mit Doppelbindungen

1.1 Allgemeines über die Chemie der Triphenylphosphinalkylene

Die Stoffklasse der Triphenylphosphinalkylene wurde erstmals mit dem bei der Zersetzung von Benzophenontriphenylphosphazin (1) erhaltenen Triphenylphosphindiphenylmethylen (2) von H. Staudinger und J. Meyer ¹⁾ aufgefunden.



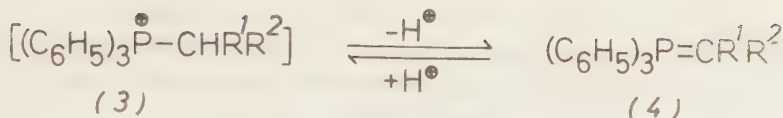
Jedoch erst durch die in die Literatur als "Wittig Reaktion" eingegangene Entdeckung G. Wittigs ²⁾, daß sich diese Verbindungen mit Aldehyden und Ketonen zu Olefinen umsetzen, gewannen die Triphenylphosphinalkylene an theoretischer und präparativer Bedeutung.

Die Synthese der Triphenylphosphinalkylene erfolgt, nach Wittig, aus den entsprechenden quartären Phosphoniumsalzen, welchen durch eine starke Base ein Proton von einem zum Phosphor α -ständigen Kohlenstoffatom entzogen wird.

Je nach Acidität des α -Kohlenstoffatoms im Triphenylphosphoniumsalz können Basen wie Lithiumphenyl, Natriumamid, Natriumäthylat, Natronlauge oder Natriumdimethylsulfonat in einem geeigneten Lösungsmittel zur Anwendung kommen.

1) H. Staudinger und J. Meyer: Helv. chim. Acta. 2, 635, (1919)

2) G. Wittig und M. Schlosser: Tetrahedron 18, 1023, (1962)



Das entstandene Molekül stabilisiert sich durch Mesomerie zwischen Ylen- (4) und Ylidform (5).



Salz (3) und Ylid (4) können ineinander durch Entzug oder Anlagerung eines Protons überführt werden. Sie verhalten sich damit nach der Theorie von Broensted wie ein korrespondierendes Säure-Basen Paar ³⁾.

Aufgrund ihrer polaren Struktur (4) können Triphenylphosphinalkylene als nukleophile Reaktionspartner mit polaren oder polarisierbaren Verbindungstypen Reaktionen eingehen. Die Reaktivität ist abhängig von der Polarität der Phosphor-Kohlenstoffbindung und wird somit von den Substituenten R¹ und R² beeinflusst. Sind diese Reste in der Lage das Elektronenpaar am α-Kohlenstoff zu delokalisieren, so resultiert verminderte Nukleophilie unter gleichzeitiger Stabilitätszunahme des Triphenylphosphinalkylens.

Außerdem übt der induktive Effekt der Substituenten am Phosphoratom ebenfalls einen Einfluß auf die Reaktionsfähigkeit aus. Ein Austausch der Phenylreste gegen Cyclohexylreste erschwert die Deprotonisierung des Phosphoniumsalzes zum Ylid, erhöht jedoch dessen Reaktivität.

3) H. J. Bestmann: Chem. Ber. 95, 58 (1962)

Aus der großen Zahl möglicher Reaktionsarten der Triphenylphosphinalkylene sei hier nur auf die Umsetzung mit Verbindungen, die reaktionsfähige Doppelbindungen im Molekül besitzen, eingegangen.

1.2 Reaktionen mit der C = O Doppelbindung

Das Verfahren, durch die "Carbonylolefinierung" den Sauerstoff von Carbonylverbindungen gegen den Alkylenrest des Triphenylphosphinalkylens unter Entstehung des entsprechenden Olefins und Triphenylphosphinoxid auszutauschen, hat in der präparativen organischen Chemie eine weite Verbreitung gefunden, da sich die Doppelbindung nur an der Stelle der ursprünglichen Carbonylgruppe ausbilden kann. In Zusammenfassungen von U. Schöllkopf ⁴⁾ und S. Tripett ⁵⁾ wird die weite Anwendbarkeit dieses Verfahrens, das sich durch die milden Reaktionsbedingungen besonders zur Darstellung empfindlicher, ungesättigter Systeme in Naturstoffen ^{6), 7)} eignet, aufgezeigt.

Durch die Wahl geeigneter Reaktionsbedingungen und mit Hilfe struktureller Faktoren konnten L. D. Bergelson und M. M. Schemjakin ⁸⁾ zeigen, daß die Carbonylolefinierung sterisch teilweise kontrollierbar ist. Bei der Wittig-Reaktion lagert sich zunächst das Triphenylphosphinalkylene mit seiner aufgerichteten C=P-Doppelbindung (5)

4) U. Schöllkopf: Angew. Chem. 71, 260 (1959)

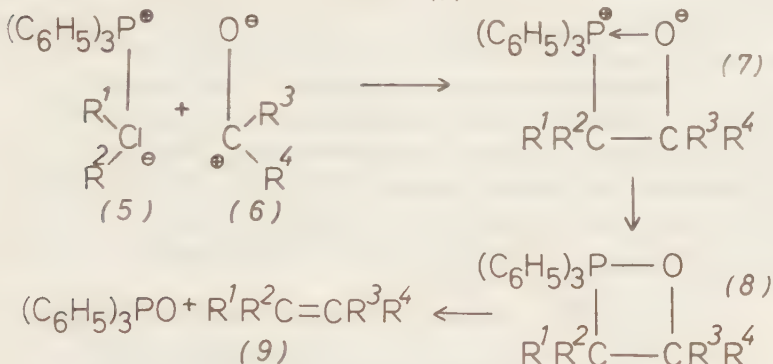
5) S. Tripett: Advances in Org. Chemistry, Vo. I
Interscience N. 4 (1960)
Quarterly Reviews 17, 406 (1963)

6) O. Isler und H. Gutmann: Helv. chim. Acta. 39, 463 (1956)

7) H. J. Bestmann und O. Kratzer: Angew. Chem. 73, 757 (1961)

8) L. D. Bergelson und M. M. Schemjakin: Angew. Chem. 76, 113 (1964)

an die polarisierte Carbonylgruppe (6). Das resultierende Phosphoniumbetain (7) geht durch Ausbildung einer O-P-Bindung in ein viergliedriges Ringsystem (8) über, das in Phosphinoxid und Olefin (9) zerfällt.



Das intermediär gebildete Phosphoniumbetain (7) ist bei der Umsetzung von Benzaldehyd mit Triphenylphosphinmethylen präparativ faßbar ⁹⁾.

Ähnliche Betainstrukturen (7) sind bei der Umsetzung von Triphenylphosphin mit cyclischen Carbonaten ¹⁰⁾ und Epoxiden ¹¹⁾ beobachtet worden. Die Stereoepezifität der Wittig-Reaktion ist durch die Wahl geeigneter Reaktionsbedingungen beeinflusbar.

Lewis-Basen führen in unpolaren Reaktionsmedien bevorzugt zu den trans-Olefinen, während die Abwesenheit von Lewis-Basen in polaren, aprotischen Lösungsmitteln die Entstehung der cis-Isomeren begünstigt ⁸⁾.

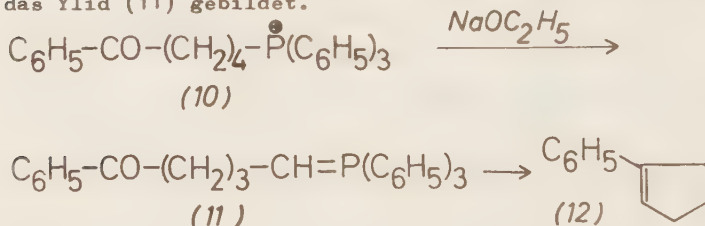
9) C. Wittig und U. Schöllkopf: Chem. Ber. 87, 1318 (1954)

10) P. T. Klough, M. Grayson: J. Org. Chem. 27, 1817 (1962)

11) G. Wittig und H. Haag: Chem. Ber. 88, 1654 (1955)

Stereoselektive Synthesen der trans-Olefine können dadurch ermöglicht werden, daß man die Phenylreste der Triphenylphosphinalkylene durch den Cyclohexylrest ersetzt ¹²⁾.

Phosphinalkylene mit Carbonylgruppen im Molekül sind in der Lage "intramolekulare Wittigreaktion" einzugehen, wie Bieber und Eismann ¹³⁾ bei der Umsetzung von Ketophosphoniumsalzen (10) mit Natriumäthylat zu einem Cycloolefin (12) zeigen konnten. Dabei wird intermediär das Ylid (11) gebildet.



1.3 Reaktion mit elementarem Sauerstoff "Autoxidation"

Elementarer Sauerstoff überführt Triphenylphosphinalkylene, die an der C=P-Doppelbindung ein Proton tragen, in Triphenylphosphinoxid und symmetrische Olefine. Dabei tritt als erster Reaktionsschritt eine Spaltung des Ylids in Triphenylphosphinoxid und den entsprechenden Aldehyd ein. Eine darauf folgende Wittig-Reaktion des Aldehyds mit einem weiteren Molekül Triphenylphosphinalkylen führt zum Olefin ¹⁴⁾.

12) H. J. Bestmann und O. Kratzer: Chem. Ber. 95, 1894 (1962)

13) T. J. Bieber und E. H. Eismann: J. Org. Chem. 27, 678 (1962)

14) H. J. Bestmann: Angew. Chem. 72, 34 (1960)

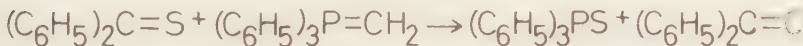


Ylide, die an der Kohlenstoffphosphorbindung kein Proton tragen, werden von Sauerstoff zu Ketonen oxydiert. Unterbricht man die Autoxidation nach Aufnahme eines halben Mols Sauerstoff, so können durch eine folgende Wittigreaktion des gebildeten Ketons mit dem Ylid ebenfalls Olefine entstehen ¹⁵⁾.

Diese Olefinbildung durch Autoxidation ermöglicht Synthesen empfindlicher Naturstoffe, wie die des β -Karotins aus 2 Molekülen Vitamin A ⁷⁾. Eine weitere Variante ist die Autoxidation von Bistriphenylphosphinalkylenen zu Cycloolefinen ¹⁶⁾.

1.4 Reaktionen mit der C = S Doppelbindung

Thiocarbonylverbindungen verhalten sich bei der Reaktion ähnlich den entsprechenden Ketonen, wie Schöllkopf ⁴⁾ am Beispiel des Thio-Michlers-Keton und des Thiobenzophenon (13) bei der Reaktion zu Diphenyläthylen zeigen konnte.



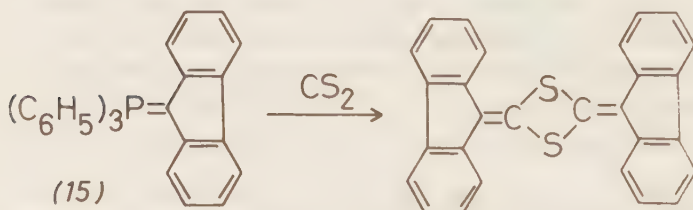
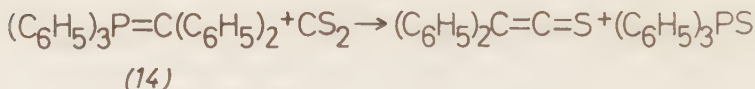
(13)

Ein ähnliches Schema liegt bei der Umsetzung der Triphenylphosphinalkylene mit Schwefelkohlenstoff vor; die Reaktion

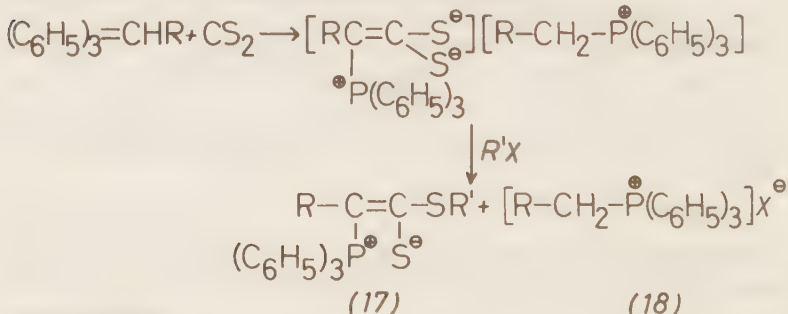
15) H. J. Bestmann und O. Kratzer: Chem. Ber. 96, 1899 (1963)

16) H. J. Bestmann, M. Häberlein und O. Kratzer: Angew. Chem. 76, 226 (1964)

von Diphenylmethyliden-¹⁷⁾ (14) und Fluorenyliden-phosphoran¹⁸⁾ (15) führen zu polymeren oder dimeren Thioketenen.



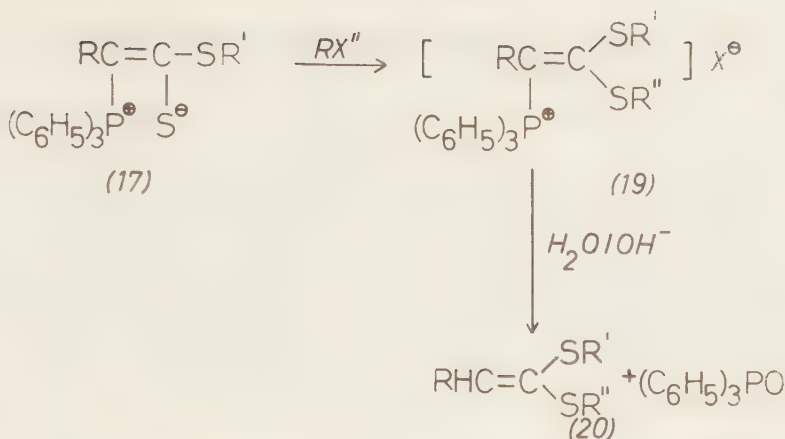
Im Gegensatz dazu setzten sich basische Triphenylphosphinalkylene bei Raumtemperatur mit Schwefelkohlenstoff zu den Phosphoniumsalzen der α -(Triphenylphosphoranyliden)-dithiocarbonsäuren (16) um¹⁹⁾. Diese reagieren beim Erwärmen in Benzol mit Alkylhalogenid zu α -(Triphenylphosphoranyliden)-dithiocarbonsäureestern (17) und Triphenyl-alkylphosphoniumsalzen (18) weiter. Das neue Ylid (17) geht durch Alkylierung am Schwefel in das Phosphoniumsalz (19) über, aus dem bei alkalischer Hydrolyse die Ketenmercaptale entstehen.



17) H. Staudinger, G. Rathsam und F. Kjelsberg: *Helv. chim. Acta*, 3, 853 (1920)

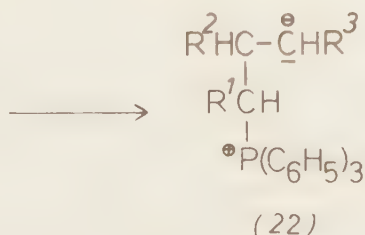
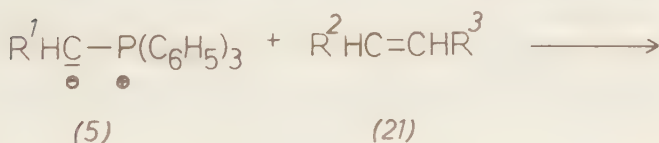
18) A. Schönberg, E. Frese und K.-H. Brosowski: *Chem. Ber.* 95, 3077 (1962)

19) H. J. Bestmann, R. Engler, H. Hartung: *Angew. Chem.* 78, 1110 (1966)



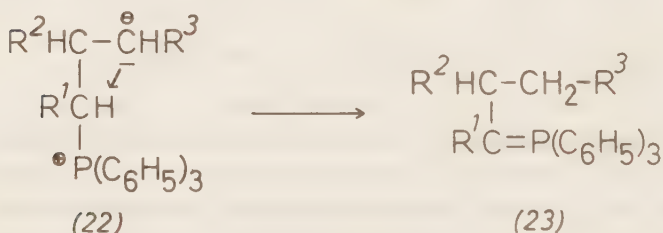
1.5 Reaktionen mit der C = C-Doppelbindung

Die nukleophile Reaktion der Triphenylphosphinalkyle bei der Umsetzung mit der C=O- und C=S-Doppelbindung läßt erwarten, daß auch eine polarisierte C=C-Doppelbindung (21) zu einem Additionsprodukt (22) führt. Abhängig von den Substituenten an der C=P-Bindung sind dann in einem Sekundärschritt verschiedene Stabilisierungsreaktionen möglich.



1.5.1 Michaeladdition zu Verbindungen vom Triphenylphosphinalkylentyp

Resonanzstabilisierende Substituenten R^1 , die einen negativen induktiven Effekt ausüben, bewirken eine Protonenwanderung des α -Wasserstoffatoms im Betain (22) an das Carbeniumion (20). Dabei entsteht ein neues stabiles Triphenylphosphinalkylen (13). Da man diesen Reaktionsschritt ebenso als Addition eines α -Wasserstoffatoms an die olefinische Doppelbindung betrachten kann, entspricht er dem Mechanismus einer Michael-Addition (21).

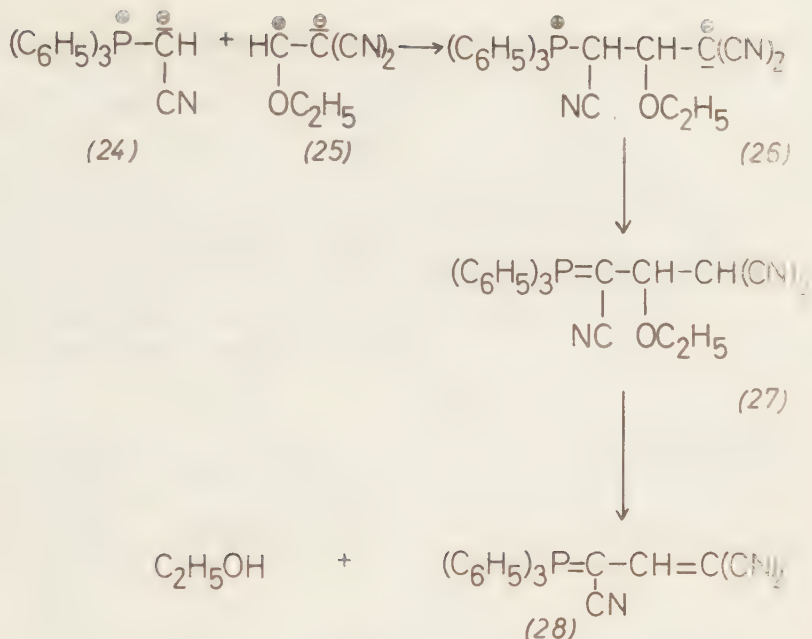


Bei verschieden stark aktivierten Gruppen am Olefin stabilisiert sich das Betain (22) durch Abspaltung von Alkohol. Damit ist der Übergang des Moleküls zum substituierten Triphenylphosphinalkylen möglich. Tripett (22) konnte diesen Vorgang an der Umsetzung von Triphenylphosphin-cyanmethylen (24) mit 1-Äthoxy-2,2-dicyanäthylen (25) zeigen.

20) H. J. Bestmann, H. F. Seng: Angew. Chem. 74, 154 (1962)

21) E. D. Bergmann, D. Ginsberg und R. Pappo: Org. Reactions 10, 179, J. Wiley & Sons N. 4 (1959)

22) S. Tripett, J. chem. Soc. (London) 1962, 4733



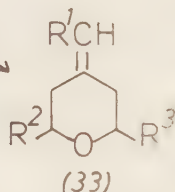
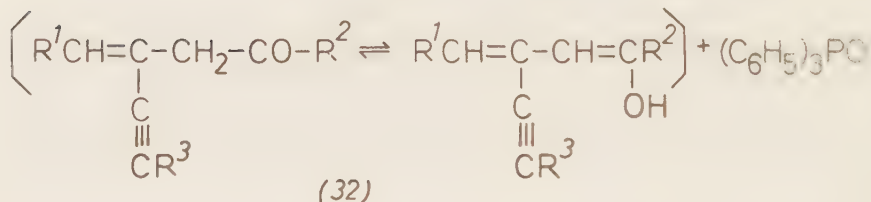
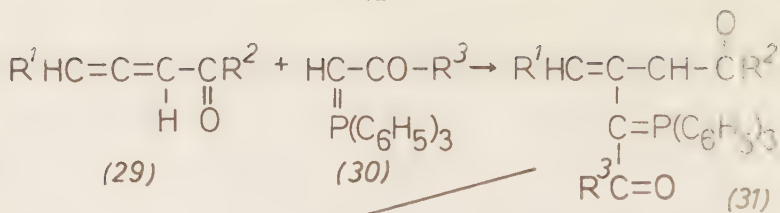
Ein exakter Beweis für diesen Mechanismus liegt nicht vor, da die Stabilisierung ebenso über ein instabiles Michaeladditionsprodukt, das unter Alkoholabspaltung in (28) übergeht, möglich ist ²³⁾.

1. 5. 2 Michaeladdition zu Pyranderivaten

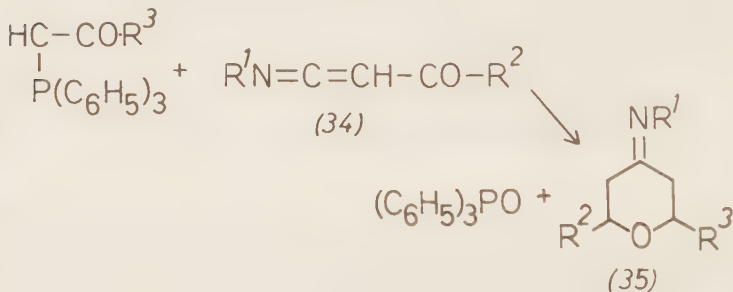
Das aus Acyl-allenen (29) und Acyl-phosphinalkylenen (30) gebildete Michaeladditionsprodukt (31) geht unter Abspaltung von Triphenylphosphinoxid in ein Acetylenderivat (32) über, aus dessen Enolform das substituierte Pyran (33) gebildet wird ²⁴⁾.

23) H. J. Bestmann: Angew. Chem. 77,853 (1965)

24) H. Strzelecka, M. Simalty-Siemiatycki und Prévost: C.r.Acad.Sci. 257, 926 (1963)



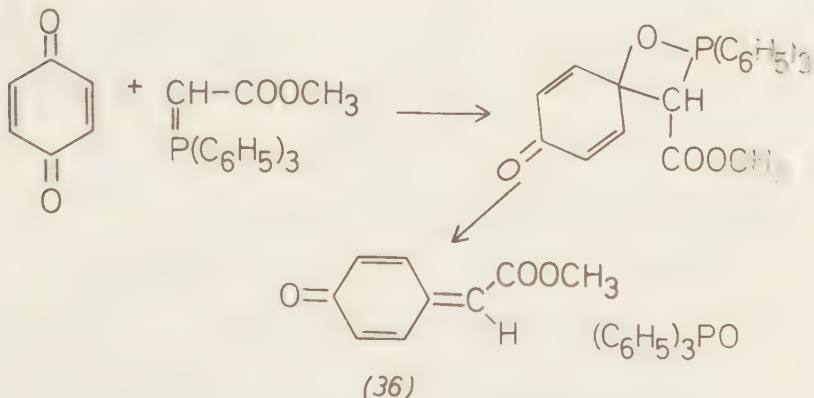
An Stelle der Acyl-allene können auch Keteniminderivate (34) zu den Pyranen vom Typ (35) umgesetzt werden ²⁵⁾.



25) H. Strelenska, M. Simalty-Siemietychi und C. Prévost: C.r.Acad.Sci. 258, 6167 (1964)

1. 5. 3 Die Michaeladdition als Sekundärschritt der Reaktion von Triphenylphosphinalkylenen mit Chinonen

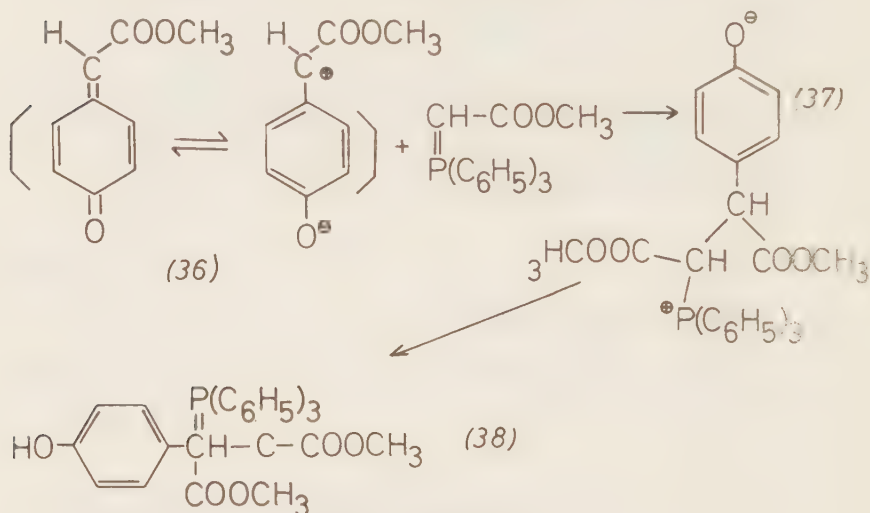
Der erste Reaktionsschritt bei der Umsetzung von p-Benzochinon oder Chloranil ²⁶⁾ mit Triphenylphosphincarbomethoxymethylen ist eine Wittig-Reaktion des Ylids mit einer polarisierten C = O-Doppelbindung des Chinons. Als Reaktionsprodukte entstehen Triphenylphosphinoxid und 1-Carbomethoxy-chinonmethylen (36).



Dieses Chinonmethylen reagiert aufgrund der stark positivierten Methylengruppe in einer Michaeladdition mit einem weiteren Molekül Triphenylphosphincarbomethoxymethylen unter Aromatisierung des chinoiden Systems. Die Stabilisierung kommt in diesem Fall nicht durch Protonenwanderung von dem relativ zum Phosphoratom α -ständigen zum β -ständigen Kohlenstoffatom zustande. Das Proton tritt vielmehr an das Sauerstoffatom des

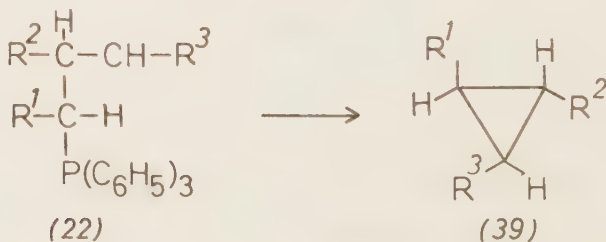
26) H. J. Lang: Diplomarbeit, Universität Erlangen-Nürnberg 1966

Phenolatriphenylphosphoniumbetains (37), das basisch genug ist, um das Wasserstoffatom zu lösen und in das stabile, aromatische Triphenylphosphin-2-(4-hydroxyphenyl)-1,2-dicarbomethoxyäthylen (38) überzugehen.



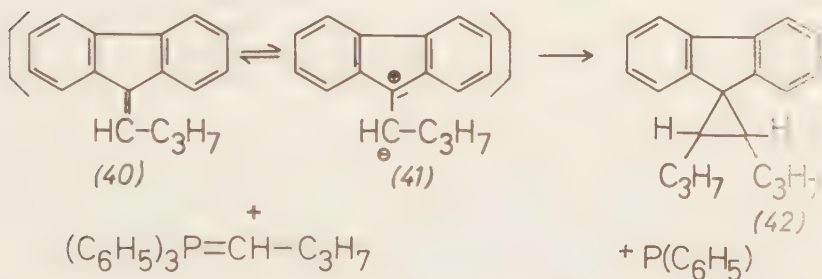
1. 5. 4 Bildung von Cyclopropanderivaten

Das polare Anlagerungsprodukt (12) wird durch Reste R mit positivem induktiven Effekt befähigt, unter Abspaltung von Triphenylphosphin in ein Cyclopropanderivat (39) überzugehen ²¹⁾.



Die erste Reaktion dieser Art beobachtete man bei der Umsetzung sterisch gehinderter α,β -ungesättigter Ketone mit Yliden, wobei die Wittigreaktion durch die Cyclopropanbildung verdrängt wurde ²⁷⁾.

R. Mechonlam und F. Sondheimer ²⁸⁾ erhielten bei der Reaktion zwischen 9-n-Butyliden-fluoren (40) mit Triphenylphosphinbutylen (41) als Reaktionsprodukt Triphenylphosphin und Spiro-(2,3-di-n-propylcyclopropan-1,9-Fluoren) (42).



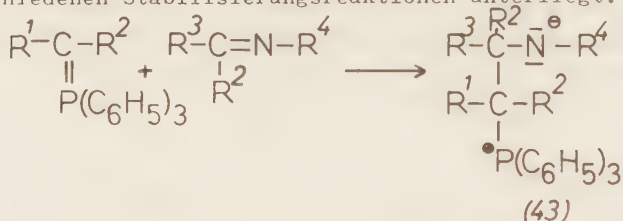
Die Cyclopropan synthese aus stark basischen Triphenylphosphinalkylenen und aktivierten C=C-Doppelbindungen ergänzt damit die Reihe der bekannten Cyclopropan synthesen. Durch Variation der beiden Ausgangskomponenten lassen sich auf diesem Wege auch schwer zugängliche Cyclopropane in einem Reaktionsschritt synthetisieren.

27) J. P. Freemann: Chem. and Ind. 1254 (1959)

28) R. Mechonlam und F. Sondheimer: J. Amer. chem. Soc. 80, 4386 (1958)

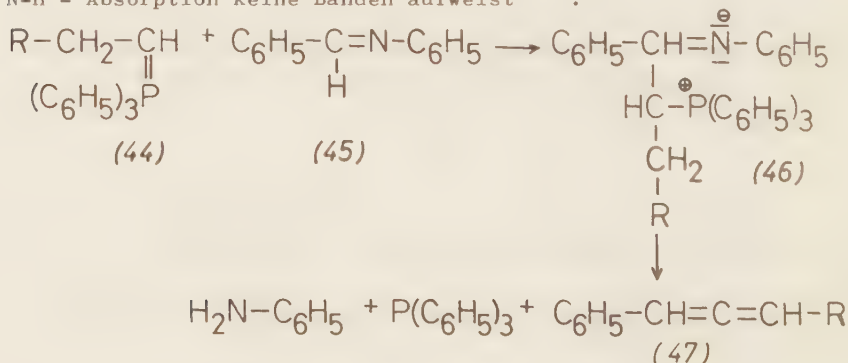
1.6 Reaktion mit der C = N - Doppelbindung

Erwartungsgemäß führt die Umsetzung der Triphenylphosphinalkylene mit aktiven C = N-Doppelbindungen zu einem Betain (43), das in Abhängigkeit von den Resten R verschiedenen Stabilisierungsreaktionen unterliegt.



1. 6. 1 Synthese von Allenen

Die Anlagerung eines Phosphinalkylens, das eine zum Phosphoratom β -ständige CH_2 -Gruppe (44) besitzt, an eine Schiff'sche Base (45) ergibt ein stabiles Betain (46). Ein Beweis für das Vorliegen dieser Form läßt sich mit Hilfe des Infrarot-Spektrums führen, das im Bereich der N-H - Absorption keine Banden aufweist ²⁹⁾.



29) F. Seng: Dissertation Technische Hochschule München, 1964

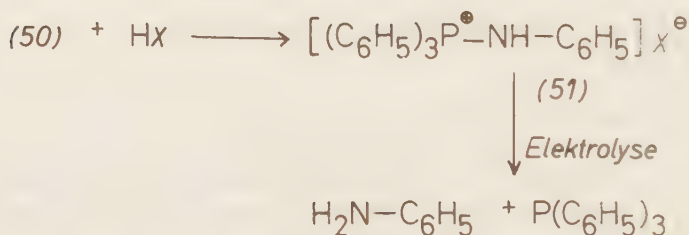
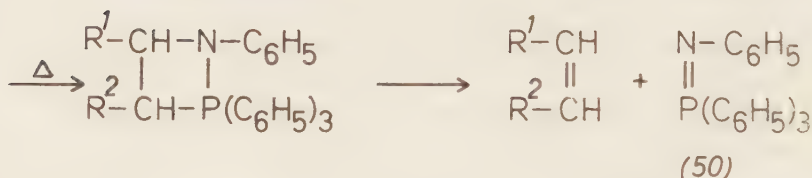
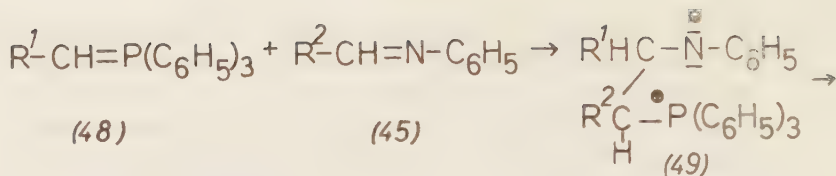
Durch Protonenwanderung kann sich nun diese Verbindung in das Ylid umlagern. Eine sich anschließende intramolekulare β -Eliminierung, d. h. Wanderung eines Protons vom β -Kohlenstoff an das freie Elektronenpaar am Stickstoffatom, führt zu einem Hofmannabbau, als dessen Endprodukte Anilin, Triphenylphosphin und ein Allen (47) entstehen ³⁰⁾.

Zur Ausbildung des Betains (46) ist dabei eine genügende Polarisierung der C = N - Doppelbindung, für den Übergang des Betains in das Ylid eine starke Basizität des Stickstoffes erforderlich.

1. 6. 2 Wittiganaloge Olefinsynthese

Triphenylphosphinalkylene (48) mit fehlender CH_2 -Gruppe in β -Stellung zum Phosphoratom folgen bei der Umsetzung mit Schiff'schen Basen einem andersartigen Reaktionsmechanismus. Hierbei ist für das primär gebildete Additionsprodukt (49) ein Zerfall analog der Wittigreaktion über ein viergliedriges System in Olefin und Triphenylphosphin - phenylimin (50) möglich ³⁰⁾.

³⁰⁾ H. J. Bestmann und F. Seng: Angew. Chem. 74, 475 (1963)



Aus (50) kann durch Überführung in das Phosphoniumsalz (51) und Elektrolyse Triphenylphosphin zurückgewonnen werden.

1. 6. 3 Reaktionen mit Phenylisocyanat

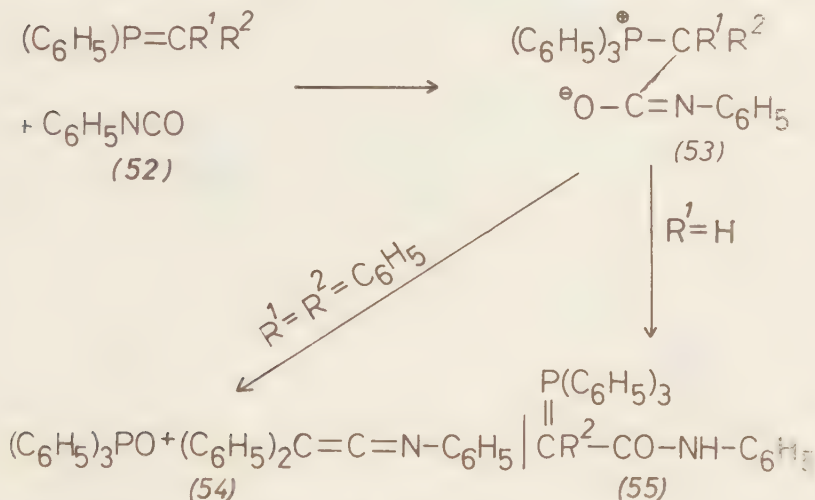
Das bei der Umsetzung von Triphenylphosphinalkylenen mit Phenylisocyanat (52) erhaltene Betain (53) reagiert - in Abhängigkeit von den Substituenten R^1 und R^2 am Phosphinalkylen - zu verschiedenen Endprodukten weiter ^{31), 32)}.

31) H. Staudinger und J. Meyer: Ber.dtsch.chem.Ges. 53, 72 (1920)

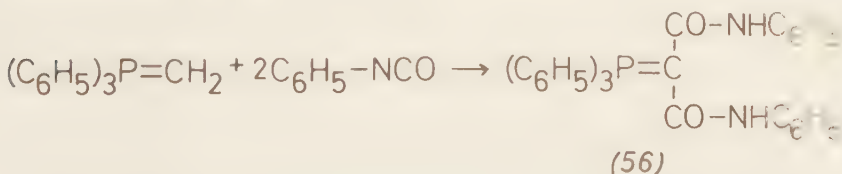
32) S. Tripett und D. M. Walker: J.chem.Soc. 1959, 3874

Für $R^1 = R^2 = \text{Phenyl}$ führt eine normale Wittigreaktion zum Imidoäthylen (Diphenyl-Keten-phenylimin) (54).

Besitzt jedoch das Phosphinalkylen ein Proton an der Phosphor-Kohlenstoffdoppelbindung, so stabilisiert sich das Betain (53) durch Protonenwanderung zum Triphenylphosphinkylen (55).



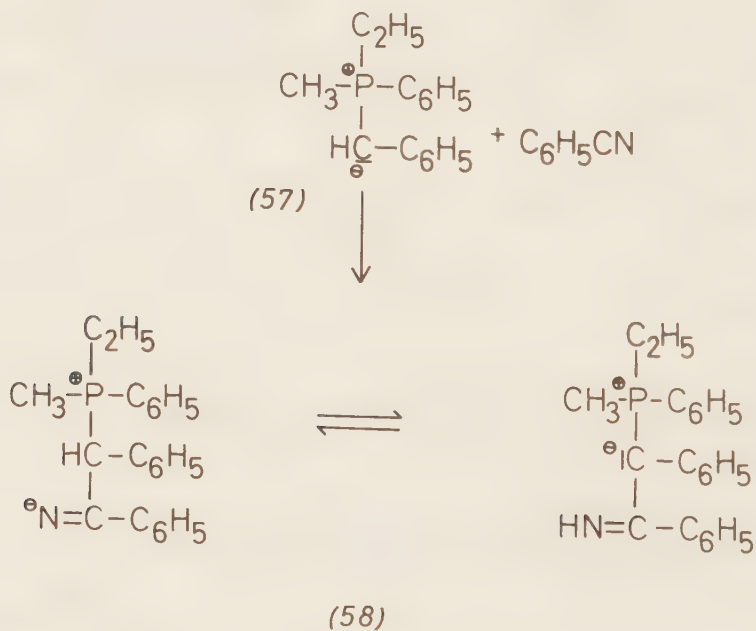
Triphenylphosphinmethylen ($R^1 = R^2 = H$) setzt sich mit 2 Molekülen Isocyanat unter Bildung eines stabilen Phosphinalkylens (56) um ³³⁾.



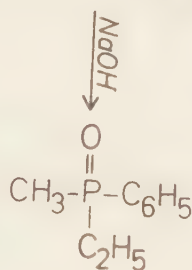
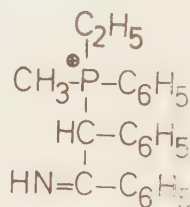
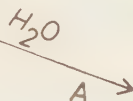
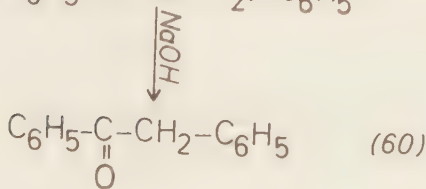
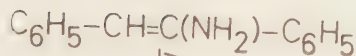
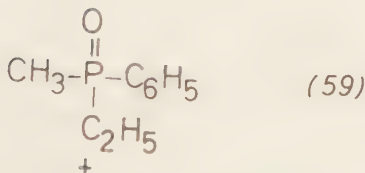
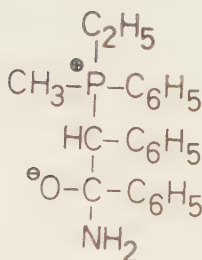
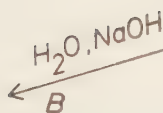
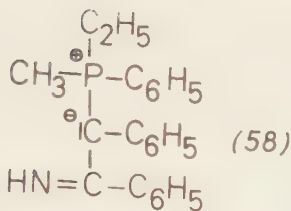
33) S. Tripett: Quart. Rev. XVII 4, 406 (1963)

1. 6. 4 Umsetzung von Phosphinaalkylenen mit Nitrilen

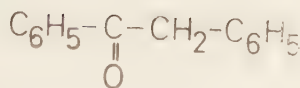
Das optisch aktive Methyl-äthyl-phenyl-phosphin-benziliden (57) und Benzonitril ergeben ein Reaktionsprodukt (58), das durch methanolische Kalilauge in Desoxybenzoin (60) und Methyl-äthyl-phosphinoxid (59) zerlegt wird ³⁴⁾.



34) A. Blade-Font, W. E. McEven und C. A. Vander Werf:
J. Amer. chem. Soc. 82, 2646 (1960)



+



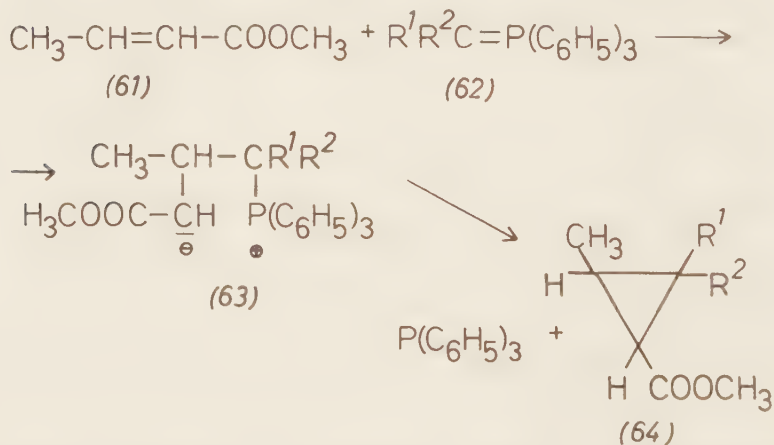
Die Hauptreaktion A führt zu (59) unter Inversion der Konfiguration am Phosphoratom. Die gleichzeitig ablaufende Nebenreaktion B verläuft dagegen unter Retention der Konfiguration.

2. Eigene Arbeiten

2.1 Umsetzung basischer Triphenylphosphinalkylene mit Crotonsäuremethylester zu substituierten Cyclopropanen

2.1.1 Präparativer Befund

Die stark basischen Triphenylphosphinalkylene (62) reagieren mit Crotonsäuremethylester (61) zu den substituierten Cyclopropancarbonsäuremethylestern (64) über ein nicht isolierbares Betain (63) ²⁹⁾. Die feste Bindung des α -Protons am Kohlenstoffatom verhindert die Wanderung des Wasserstoffatoms im Molekül. Eine Stabilisierung ist nur durch Abspaltung von Triphenylphosphin und Ringschluß möglich.



Durch Variation der Ylidkomponente konnten auf diesem Wege verschiedene 1-substituierte-2-Methylcyclopropancarbonsäuremethylester-3 synthetisiert werden (siehe Tabelle 1).

Das Triphenylphosphinmethylen nimmt bei diesem Reaktionstyp eine Sonderstellung ein. Das Ylid hat bei der Umsetzung nur Basenfunktion und führt zur Polymerisation des Esters,

wie sie allgemein mit Basen beobachtet worden ist ³⁵⁾.
Der bei dieser Reaktion zu erwartende 1-Methylcyclopropan-carbonsäuremethylester-3 ³⁶⁾ war im Gaschromatogramm nicht nachzuweisen ³⁷⁾.

Die Ylide -CH=P(C₆H₅)₃ und  sind aus sterischen Gründen zur Reaktion mit Crotonsäuremethylester nicht fähig.

Die Umsetzung von Zimtsäuremethylester mit Triphenylphosphinäthylen führte zu keinem 1-Methyl-2-phenylcyclopropan-carbonsäuremethylester-3, da die Doppelbindung von Zimtsäuremethylester nicht an die P-C-Bindung addierbar ist (gleiches gilt für Sorbinsäuremethylester).

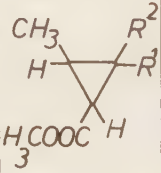
35) U.S. Pat. 2.508.910 (1950)

36) H. Simmons und R. Smith, J.Amer.chem.Soc. 81,4259 (1959)

37) Die einzige Umsetzung von Triphenylphosphinmethylen zu Cyclopropanen wurde von Freemann mit Benzalacetomesitylen gefunden.

J. Freemann, J.Org.Chem. 31, 538 (1966)

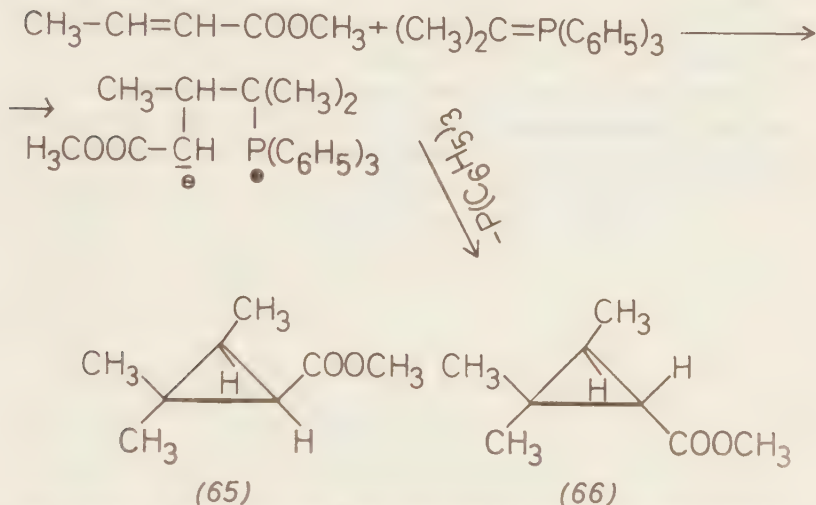
Tabelle 1: Durch Umsetzung von Crotonsäuremethylester und Triphenylphosphinalkylen dargestellte substituierte Cyclopropan-carbonsäuremethylester

Nr.		Siedepunkt des entstandenen Isomerengemisches des Cyclopropanverderivates	Ausbeute an Cyclopropanderivat (Isomerengemisch) in % b. Umsatz von trans- cis- Crotonsäuremethylester	
1	$R^1 = R^2 = \text{CH}_3$	49 -50°C 12 Torr	64	58,5
2	$R^1 = \text{H}$ $R^2 = \text{CH}_3$	44,5-55,5°C 11 Torr 40 -50°C 20 Torr ³⁸⁾	61	58
3	$R^1 = \text{H}$ $R^2 = \text{C}_6\text{H}_5$	89 -95°C 2 Torr	34	29
4	$R^1 = \text{H}$ $R^2 = \text{C}_3\text{H}_7$	71 -74°C 12 Torr	36	20

38) W. Doering und T. Mole, Tetrahedron 10, 65 (1960)

2.1.1.1 1.1.2-Trimethylcyclopropancarbonsäuremethylester-3

Bei der Umsetzung von Crotonsäuremethylester mit Triphenylphosphinisopropylen in Benzol können zwei stereoisomere Formen des 1.1.2-Trimethylcyclopropancarbonsäuremethylester-3 entstehen.



Unabhängig davon, ob bei dieser Reaktion cis- oder trans-Crotonsäuremethylester mit Triphenylphosphin-isopropylen umgesetzt wird, tritt im Gaschromatogramm nur eine einzige, in beiden Fällen identische, Isomere des 1.1.2-Trimethylcyclopropancarbonsäureester-3 auf.

Wird das Ylid mit einem Überschuß von reinem cis- oder trans-Crotonsäuremethylester versetzt, so können nach beendeter Reaktion jeweils beide Isomeren des Crotonsäuremethylesters beobachtet werden. Da dieser Vorgang für die Formulierung eines Reaktionsmechanismus von Bedeutung ist, wurde parallel auf die Möglichkeit einer thermischen Isomerisierung geprüft. Wie Versuche ergaben, ist eine Isomerisierung nur bei Anwesenheit des Ylids möglich. Ein thermischer Effekt tritt dabei nicht auf.

IR- und H^1 -NMR-Spektren des 1.1.2-Trimethylcyclopropan-carbonsäuremethylester-3

Die IR-Absorptionsmaxima der für Cyclopropane typischen Gruppensignale für die C-H-Streckschwingung bei 3090 cm^{-1} , der Ringdeformationsschwingung bei 1020 cm^{-1} ³⁹⁾ und 890 cm^{-1} ⁴⁰⁾ sind weit aus ihrer Normallage verschoben. Die Ursache dieser Erscheinung liegt in der Abhängigkeit der Cyclopropyl-C-H-Streckschwingung von induktiven Effekten der Substituenten. ⁴¹⁾ Die Verschiebung der charakteristischen Banden nach 2950 cm^{-1} und 1040 cm^{-1} kann auf den starken Einfluß der Methylgruppen zurückgeführt werden.

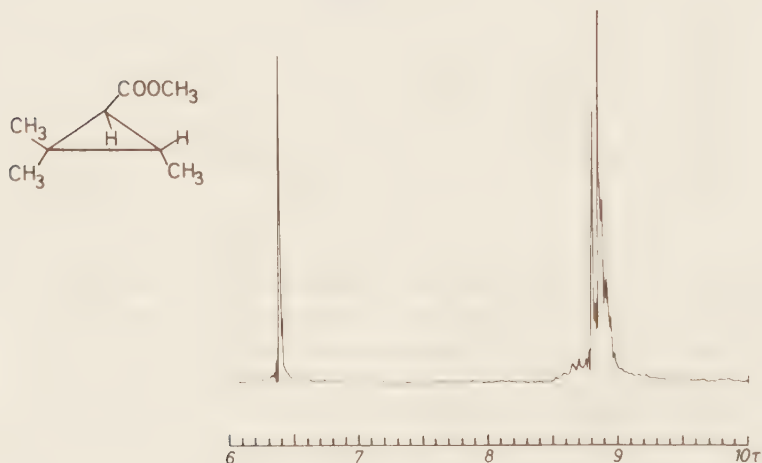


Abb. 1

H^1 -NMR-Spektrum des 1.1.2-Trimethylcyclopropan-carbonsäuremethylester-3 in CCl_4 , 60 Mc, TMS als interner Standart

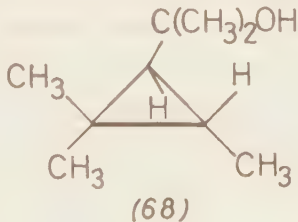
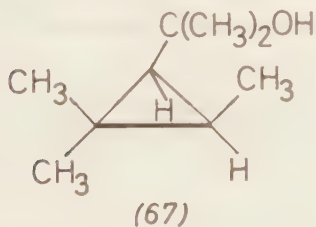
- 39) G. Herzberg: "Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules", D.V.Nostrand.N.Y. (1945)
40) M. Josien, N. Fuson und A. Cary: I.Amer.chem.Soc. 73, 4445 (1951)

Im H^1 -NMR-Spektrum (Abb. 1) tritt das Singulett der drei Protonen an der Carbomethoxygruppe bei $6,44\tau$ auf. Das Multiplett der Ringprotonen im Bereich von $8,6 - 9,05\tau$ überlagert die beiden Signale der Methylprotonen bei $8,84\tau$ und $8,88\tau$.

Konfigurationsermittlung der entstandenen Verbindung

Der Versuch, durch stereoselektive Reaktionen eine Vergleichssubstanz bekannter Konfiguration zu erhalten, führte zu keinem Erfolg. Bei der Addition von Dimethylcarben an cis- und trans-Crotonsäuremethylester wird kein 1.1.2-Trimethylcyclopropan-carbonsäuremethylester-3 gebildet, wie die thermische Zersetzung von Isobutyrylphthalimid⁴²⁾ und Aceton-toluolsulfonylhydrazon⁴³⁾ in Gegenwart von Crotonsäuremethylester ergab.

Aus diesem Grund wurde die unterschiedliche chemische Verschiebung der Methylprotonen am Cyclopropanring in den NMR-Spektren der 1.1.2-Trimethyl-3-hydroxypropylcyclopropane (67) und (68)⁴⁴⁾ zu einer Konfigurationsaufklärung herangezogen.



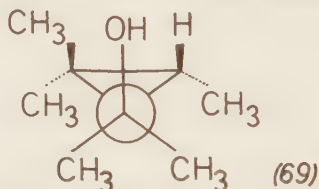
41) G. Gassmann und F. Zalar, J.Org.Chem. 31, 166 (1966)

42) R. Holroyd und F. Blacet, J.Amer.chem.Soc. 79, 4830 (1957)

43) W. Bamford und T. Stevens, J.chem.Soc. 1952, 4735

44) P. Wharton und T. Bair, J.Org.Chem. 30, 1681 (1965)

Von den beiden möglichen Konformationen wird aus sterischen Gründen die Form (69) bevorzugt, da die Hydroxygruppe gegenüber der Methylgruppe eine geringere Raumerfüllung aufweist.



In dieser bevorzugten Form liegt der Wasserstoff der Hydroxygruppe nur ca. 2 Å vom benachbarten Wasserstoffatom der cis-Methylgruppe entfernt und übt aus diesem Grund einen starken Einfluß auf die chemische Verschiebung der Methylprotonen aus.

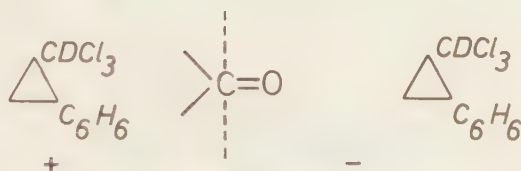
Das hat eine stärkere Abschirmung der cis-ständigen Methylprotonen relativ zu den trans-ständigen zufolge. Wharton und Bair schlossen daraus, daß sich damit auch für die entsprechenden Methylgruppen an Cyclopropan-carbonsäureestern eine Verschiebung nach tieferem Feld für die zur Carboalkoxygruppe cis-ständigen Methylprotonen und eine Verschiebung nach höheren Feldstärken für dazu trans-ständige Methylgruppen ergibt.

Dem H^1 -NMR-Spektrum mit dem intensiven Protonensignal bei höherer Feldstärke (siehe Abb.1) kann damit die Konfiguration (66) zugeordnet werden.

Da diese Beweise für eine Konfigurationszuordnung nicht als ausreichend erscheinen, werden als weiterer Konfigurationsbeweis die Lösungsmittelleffekte der Protonenresonanzsignale beim Übergang von magnetisch isotropen zu anisotropen Lösungsmitteln herangezogen.

Lösungsmittelleffekte am H^1 -NMR-Spektrum des 1.1.2-Trimethylcyclopropan-carbonsäuremethylester-3

Wie allgemein bei Protonen in Molekülen mit polaren funktionellen Gruppen beobachtet wurde, zeigen auch die H^1 -NMR-Spektren der substituierten Cyclopropan-carbonsäuren eine lösungsmittelabhängige Lage der Resonanzsignale. Der Unterschied Δ zwischen chemischer Verschiebung der Protonensignale in einem magnetisch isotropen Lösungsmittel und einem magnetisch anisotropen (C_6H_6) ist dabei in Vorzeichen und Größe von der Konfiguration des Moleküls abhängig. Für Protonen in der Nachbarschaft zu einer Carbonylgruppe gilt folgendes Schema,



wie die Lösungsmittelleffekte von Methylgruppen in 18- und 19-Stellung bei Ketosteroiden ⁴⁵⁾, Ringprotonen starrer Ketone ⁴⁶⁾, Cyclopropyl- und Epoximethyl-ketone ⁴⁷⁾, ⁴⁸⁾ zeigen.

Für die substituierten Cyclopropan-carbonsäureester kann dabei die Ausbildung eines, dem Modell von Connolly ⁴⁹⁾ entsprechenden, Benzol-Cyclopropanaddukts angenommen werden.

45) D. Williams und N. Bhacca: Tetrahedron 21, 2021 (1965)

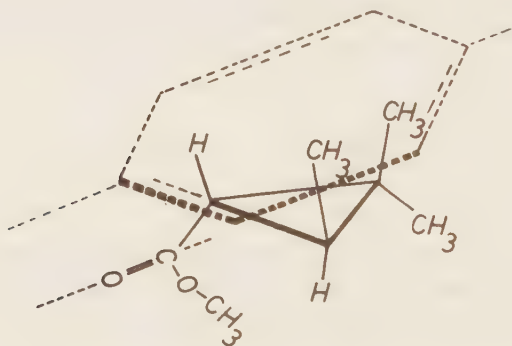
46) J. Conia und P. Briet: Bull. Soc. Chim. 3888 (1966)

47) J. Seyden-Penne, P. Arnaud, J. L. Pierre und M. Plat: Tetrahedron Letters 38, 3719 (1967)

48) D. Boykin, A. Turner und R. Lutz: Tetrahedron Letters 817 (1967)

49) J. Connolly und R. McCrindle: Chem. Ind. 379 (1965)

Das Benzolmolekül tritt in Wechselwirkung mit dem gelösten Cyclopropanmolekül unter Ausbildung eines 1:1 Komplexes. Die Orientierung des Lösungsmittelmoleküls wird durch Dipol-Momente möglichst weit von der negativen Seite der Carbonylgruppe erfolgen. Damit liegen die zur Carbonylgruppe trans-ständigen Protonen im Abschirmbereich des komplex gebundenen Benzolmoleküls. Protonen, die auf derselben Seite wie die Carbonylgruppe am Ring stehen, kommen in den Entschirmungsbereich des Lösungsmittelmoleküls.



Im Vergleich zu anisotropen Lösungsmitteln werden die Signale der Protonen, die im Abschirmbereich des Benzols liegen, dabei nach höherem Feld verschoben. Die Signale der außerhalb dieses Bereichs stehenden Protonen bleiben unverändert oder zeigen eine geringere Verschiebung nach niederem Feld.

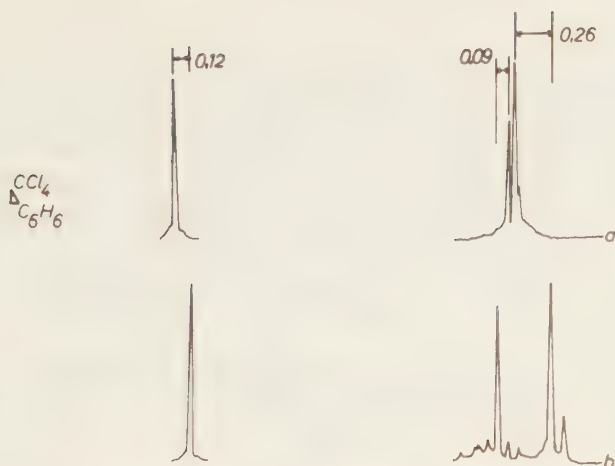


Abb. 2: Lösungsmittelabhängigkeit der H^1 -NMR-Spektren von (66)
a. gemessen in CCl_4 b. gemessen in C_6H_6

Wie aus Abb. 2 zu beobachten ist, steht beim 1.1.2-Tri-methylcyclopropan-carbonsäuremethylester-3 ein positiver Lösungsmittelleffekt der zur Carbonylgruppe trans-ständigen Methylprotonen einer schwachen diamagnetischen Verschiebung der cis-ständigen Methylprotonen gegenüber. In gleicher Weise verändern sich die Signale der Ringprotonen. Eine gleichzeitig auftretende Verschiebung der Esterprotonen kann konformären Wechselwirkungen zugeordnet werden.

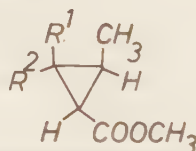
Die Verschiebung des intensiveren Signals nach höheren und die des schwächeren Signals nach tieferen τ -Werten stellt damit einen weiteren Beweis für die angenommene Struktur (66) dar.

Massenspektroskopische Ergebnisse

Da die Massenspektren der substituierten Cyclopropancarbonsäuremethylester eine Reihe charakteristischer Bruchstücke, die unabhängig vom Substituenten auftreten, zeigen, werden an dieser Stelle die Massenspektren der folgenden Cyclopropanverbindungen mit vorweggenommen (Tabelle 2).

Ob der Cyclopropanring durch den Elektronenstoß geöffnet wird, und dann der Zerfall der resultierenden offenkettigen Zwischenverbindung eintritt oder der Dreiring erhalten bleibt, ist dabei von untergeordneter Bedeutung ⁵⁰⁾.

Tabelle 2: Bruchstücke im Massenspektrum der Verbindungen vom Typ:

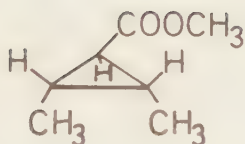
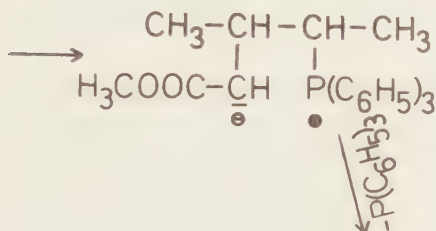
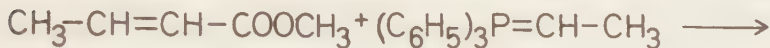


Bruchstück	$R^1=R^2=CH_3$ $M^+ 142$	$R^1=H$ $M^+ 128$ $R^2=CH_3$	$R^1=H$ $M^+ 190$ $R^2=C_6H_5$	$R^1=H$ $M^+ 156$ $R^2=C_3H_7$
	127	113	190	141
	111	97	159	125
	83	69	131	97
	55	41	103 (schwach)	--
	-	-	Phenylbruch- stück $M = 77$	-

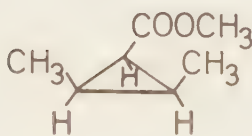
50) H. Weitkamp, U. Hasserodt, und F. Korte: Chem.Ber. 95, 2280 (1962)

2.1.1.2 1.2-Dimethylcyclopropanecarbonsäuremethylester-3

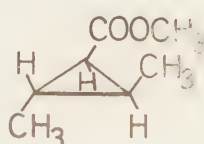
Die Umsetzung von Crotonsäuremethylester mit Triphenylphosphinäthylen führt zu dem Isomerengemisch der 1.2-Dimethylcyclopropanecarbonsäuremethylester-3. Prinzipiell sind dabei drei konfiguratativ verschiedene Formen zu erwarten.



(70)



(71)



(72)

Unabhängig davon, ob cis- oder trans-Crotonsäuremethylester mit dem Ylid umgesetzt wurde, konnten bei dieser Reaktion nur zwei von den drei möglichen Isomeren im Verhältnis 1:1 gefunden werden. Die schon bei der Reaktion mit Triphenylphosphinisopropylen und Crotonsäuremethylester beobachtete Isomerisierung der cis- und trans-Formen des Esters tritt auch hierbei in Erscheinung. Die Trennung der beiden Isomeren erfolgte durch präparative Gaschromatographie (siehe Tabelle 10, S. 83).

IR- und H^1 -NMR-Spektren der entstandenen Isomeren

In den IR-Spektren beider Isomeren sind die charakteristischen Banden durch die auf Seite 26 erwähnten induktiven Effekte der Substituenten nach 2950 cm^{-1} und 1040 cm^{-1} verschoben.

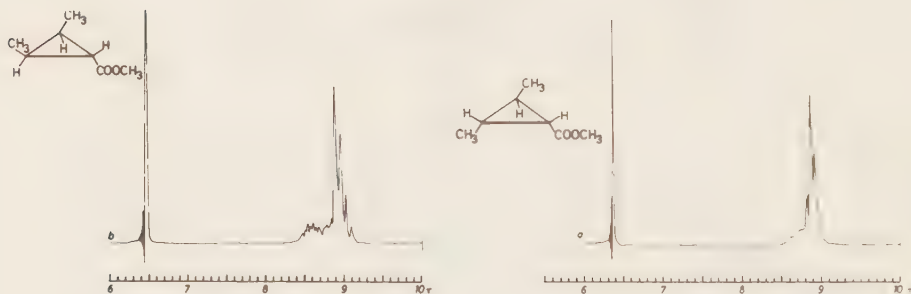


Abb. 3

H^1 -NMR-Spektren der 1,2-Dimethylcyclopropan-carbonsäuremethylester-3 in CCl_4
(60 Mc, TMS als interner Standart)

In den H^1 -NMR-Spektren beider Isomeren (Abb. 1) treten die Singulets der drei Protonen der Carbomethoxygruppe bei $6,42\tau$ auf, während sich die Signale der Methylgruppen und der Ringprotonen im Bereich von $8,5 - 9,15\tau$ überlagern.

Im Gegensatz zum 1.1.2-Trimethylcyclopropan-carbonsäuremethylester-3 tritt bei den beiden isomeren 1,2-Dimethylcyclopropan-carbonsäuremethylester-3 nur ein schwacher Lösungsmittelleffekt $\Delta_{C_6H_5}^{CCl_4} \approx 0,05\tau$ mit positiven Vorzeichen auf, wobei die Signale der Methylgruppen unabhängig von der Konfiguration nach höheren τ -Werten verschoben werden.

Konfigurationszuordnung der beiden entstandenen Isomeren

Eine Konfigurationszuordnung der Protonen am Cyclopropanring ist allgemein aus den unterschiedlichen Kopplungskonstanten cis- und trans-ständiger Ringprotonen möglich.

Nach Karplus ⁵¹⁾ und anderen Autoren ^{52) - 55)} treten in Übereinstimmung mit theoretischen Abschätzungen Kopplungskonstanten von 3,8 - 4,2 Hz für trans-ständige und 8,2 Hz für cis-ständige Ringprotonen auf.

Eine Überlappung der Signale von Ring- und Methylprotonen in den Spektren Abb. 3 a, b lassen jedoch eine Auswertung nicht zu. Im H^1 -NMR-Spektrum des Säurechlorids, das durch Verseifung des Esters und Umsetzung der Säure mit Thionylchlorid gewonnen wurde, bewirkt der induktive Effekt des Halogenatoms und die magnetische Anisotropie der C-Cl-Bindung ⁵⁶⁾ eine Verschiebung der Cyclopropanprotonen um ca. $0,5\tau$ (Abb. 4 a).

51) M. Karplus: J.Chem.Phys. 30, 11 (1959)
J.Amer.chem.Soc. 85, 2870 (1963)

52) M. B. Wiberg und B. J. Nist: J.Amer.chem.Soc. 85, 2788 (1963)

53) D. J. Patel, M. Howden und J. Roberts: J.Amer.chem.Soc. 85, 3218 (1963)

54) H. Weitkamp und F. Korte: Tetrahedron, 20, 2125 (1964)

55) H. Conroy: Advanc.Org.Chem. 2, 265 (1960)

56) A. J. Bernstein, W. G. Schneider und J. A. Pople: Proc.Roy.Soc.A. 236, 515 (1959)

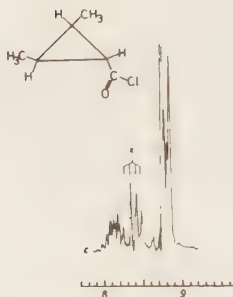


Abb. 4: H^1 -NMR-Spektrum des Säurechlorids der 1,2-Dimethylcyclopropanecarbonsäure-3 (60 Mc, TMS als interner Standart)

Aus dem bei 8,2 τ zentrierten Quartett (x) lassen sich zwei verschiedene Kopplungskonstanten zu 5 Hz und 9 Hz beobachten. Diese 4 Signale können jedoch nicht einem zur COCl-Gruppe α -ständigen Proton zugeordnet werden, da spätere Versuche zeigten, daß die in α -Stellung zu den Methylprotonen stehende Wasserstoffatome am Cyclopropanring äquivalent sind.

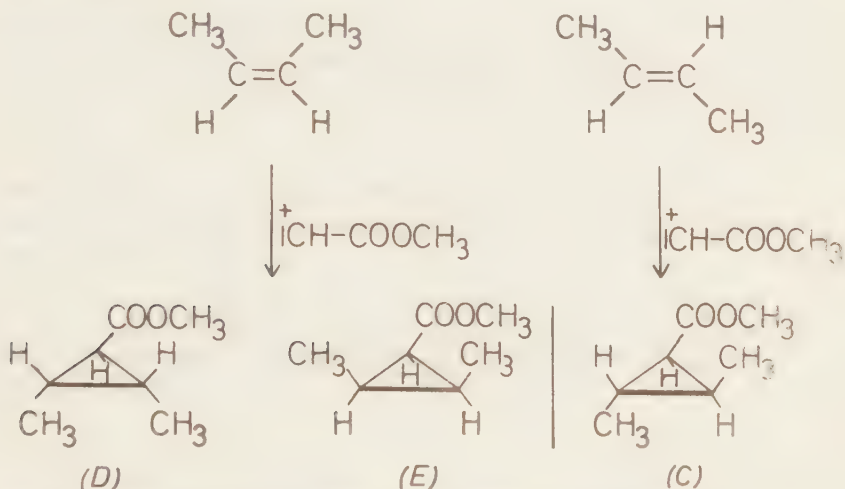
Das Fehlen sicherer spektroskopischer Methoden zur Konfigurationsaufklärung machte daher die Synthese identischer Verbindungen aus stereoselektiven Reaktionen notwendig.

Eine Methode von hoher Selektivität zur Darstellung von substituierten Cyclopropanen definierter Konfiguration ist die Addition von Carbenen an Doppelbindungen von Olefinen⁵⁷⁾. Präparativ sind Carbene aus den entsprechenden Diazoverbindungen durch photolytische Zersetzung der Diazokomponente

57) W. Kirmse: Carben Chemistry, Academic Press N.Y. (1964)

oder "katalytischer Reaktion" mit Metallhalogeniden zugänglich.

Zur Synthese der 3 Isomeren der 1.2-Dimethylcyclopropan-carbonsäuremethylester wurde die photochemische Zersetzung des Diazoessigsäuremethylester in Gegenwart von cis- und trans-Buten-2 vorgenommen.³⁸⁾ Die Addition des durch Stickstoffabspaltung entstehenden Carbomethoxycarbens an die Doppelbindung des Butens verläuft cis-stereospezifisch.



Bei der Addition an cis-Buten wird dabei die Konfiguration (D) begünstigt (Abb. 5, II, E und D).

Die Anlagerung des Carbomethoxycarbens an trans-Buten-2 führt analog zur Bildung von trans-1.2-Dimethylcyclopropan-carbonsäuremethylester-3 (Abb. 5, I c).

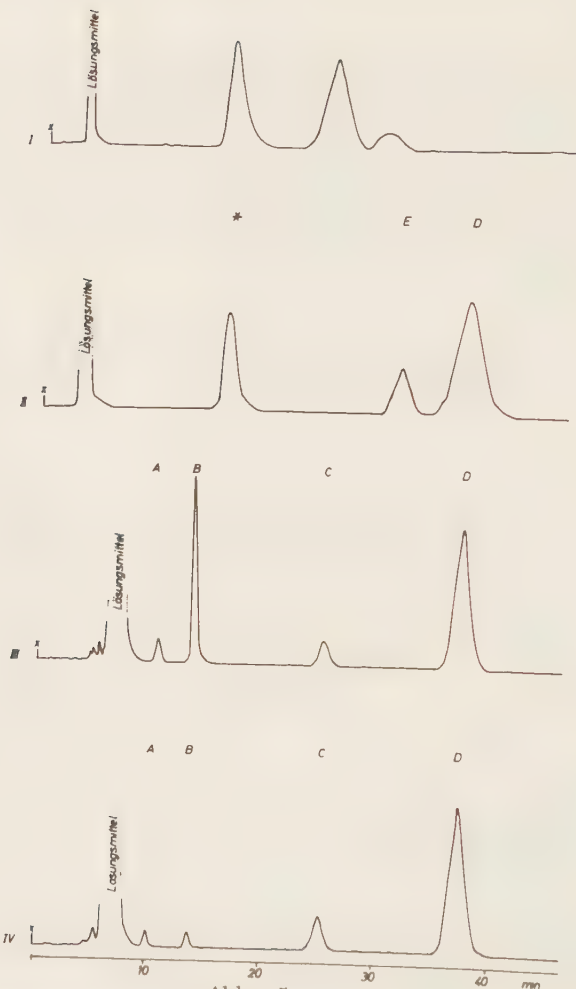


Abb. 5:

Gaschromatogramme (siehe Tabelle 10) der Reaktionsprodukte von

I. Carbomethoxycarben und trans-Buten-2

II. " " und cis -Buten-2

III. Triphenylphosphinäthylen mit trans-Crotonsäuremethylester

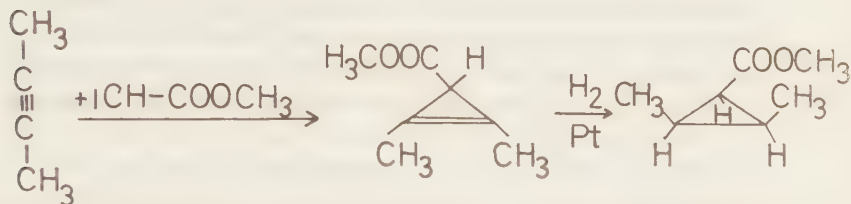
IV. " " und cis - Crotonsäuremethylester

* Nebenprodukte ohne Cyclopropanstruktur

A cis-Crotonsäuremethylester

B trans-Crotonsäuremethylester

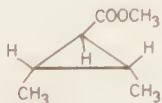
Ein zweiter Weg, der ausschließlich zur all- cis-Komponente (E) führt, besteht in der Addition von Carbomethoxycarben an Butin-2 und katalytische Hydrierung des entstandenen cis-2.2-Dimethylcyclopropencarbonsäuremethylester-cis-3³⁸⁾.



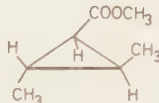
Diese all-cis-Form ist mit der kleineren Komponente (E) der beiden, bei der Umsetzung von Diazoessigsäuremethylester mit cis-Buten entstandenen, Cyclopropane identisch (Abb. 5 II).

Durch Vergleich der gaschromatographischen (Abb. 5) und spektralen Daten ist eine Konfigurationszuordnung der beiden Isomeren möglich.

Den bei der Reaktion von Triphenylphosphinäthylen entstandenen Stereoisomeren können die Konfigurationen (71) und (70) zugeordnet werden.



(70)



(71)

Mengenverhältnis: 10

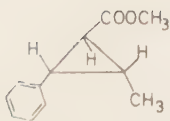
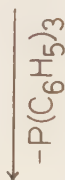
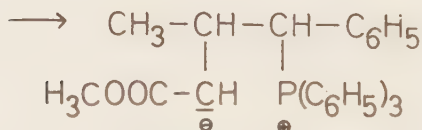
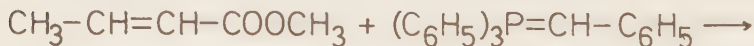
:

1

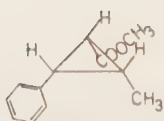
Die all-cis-Form (72) wurde bei dieser Umsetzung nicht beobachtet.

1.2.1.3 1-Methyl-2-phenylcyclopropancarbonsäuremethylester-3

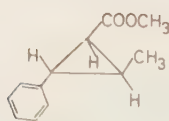
Von den bei der Umsetzung von Crotonsäuremethylester mit Triphenylphosphinbenzyliden möglichen vier Isomeren des 1-Methyl-2-phenylcyclopropancarbonsäuremethylester-3 treten bei der Reaktion nur drei im Endprodukt auf (Substanzen A, B und C in Abb. 6), die sich in ihren IR-Spektren nur durch eine zusätzliche starke Absorptionsbande der Ringschwingung des Phenylsubstituenten ⁵⁸⁾ von den IR-Spektren der 1.1.2-Trimethylcyclopropancarbonsäuremethylester-3 unterscheiden.



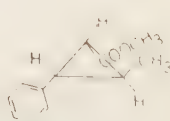
(73)



(74)



(75)



(76)

58) H. A. Szymanski: Interpreted IR-Spectra
I. Plenum Press New York (1964)

Konfigurationsaufklärung und H^1 -NMR-Spektren der Isomeren

Der Versuch, trans-Zimtsäuremethylester mit Diazoäthan und trans-Crotonsäuremethylester mit Phenyldiazomethan in einer "kupferkatalysierten" Reaktion ⁵⁹⁾ umzusetzen, führt nicht zu den 1-Methyl-2-Phenyl-cyclopropan-carbonsäuremethylester-3, sondern ergab die durch Dimerisation des Carbens gebildeten cis-trans-Isomeren des Buten-2 und Stilbens.

Die photolytische Zersetzung von Phenyldiazomethan in Gegenwart von trans-Crotonsäuremethylester führt dagegen zu einem Isomerengemisch, das mit den Formen A und B der Umsetzung von Triphenylphosphinbenzyliden und Crotonsäuremethylester identisch ist.

59) H. Müller, H. Kessler und B. Zech: Fortschritte
d. Chem. Forsch. 7, 128 (1966)

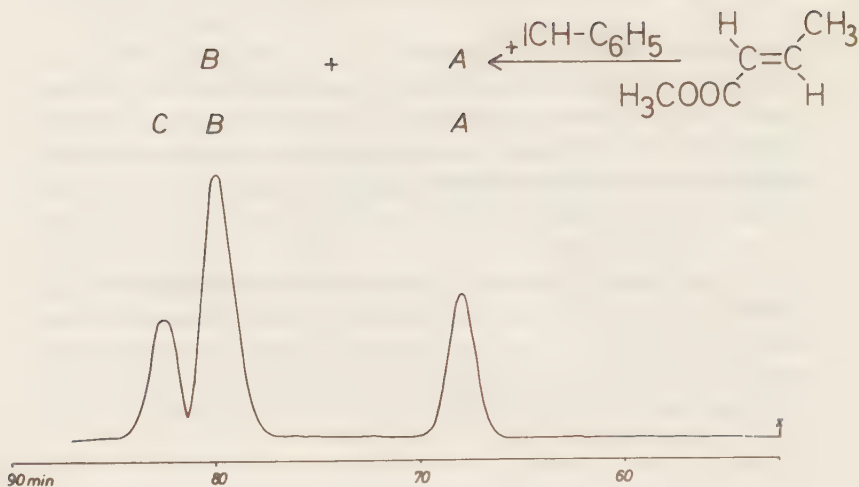


Abb. 6

Gaschromatogramm der Isomeren von 1-Methyl-2-Phenylcyclopropan-carbonsäuremethylester-3 bei der Reaktion von Triphenylphosphinbenzyliden und Crotonsäuremethylester (Säule: 5 % Diäthylenglykolsuccinat auf Chromosorb W, 40 - 50 mesh, ϕ = 2 mm, Länge = 12 m, Durchflußgeschwindigkeit: 90 ml He/min., Temperatur 130° C, Dedektor: FID)

Da bei Umsetzungen mit Phenylcarben nur geringe Mengen (< 3 %) stereounspezifischer Reaktionsprodukte beobachtet werden ⁶⁰⁾, können nur die beiden stereoisomeren Formen (73) und (76) entstanden sein, während der Verbindung C die Konfiguration (75) zuzuordnen ist. (74) kann in Analogie zu den vorher beschriebenen Beispielen als all-cis-Form ausgeschlossen werden.

60) C. Grutsche, G. Bachmann und F. Coffey: Tetrahedron 18, 617 (1962)

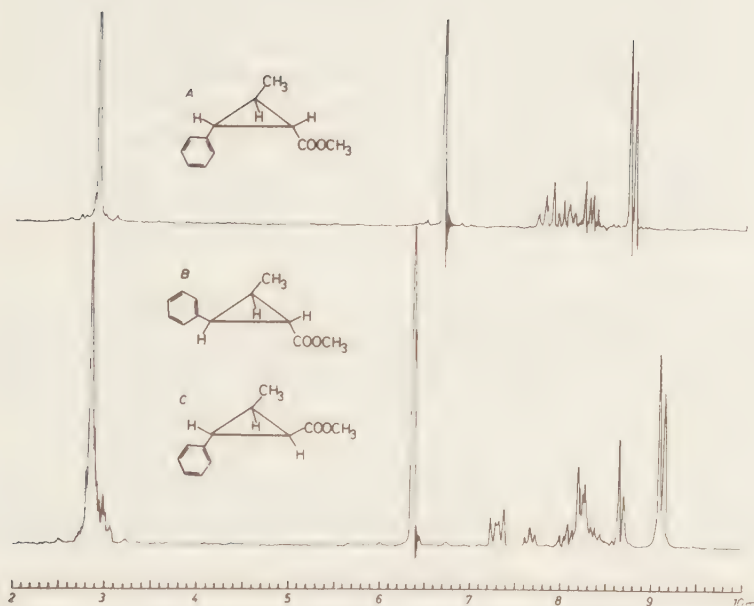
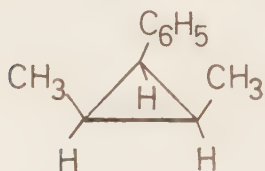


Abb. 7

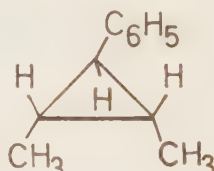
^1H -NMR-Spektren des 1-Methyl-2-phenylcyclopropancarbonsäuremethylester-3 (60 Mc, TMS als intern. Standard)

Die beiden Isomeren (73) und (76) unterscheiden sich in der Stellung vom Phenylsubstituenten zur Methylgruppe am Cyclopropanring. Die Entscheidung darüber, in welcher der beiden aufgetrennten Isomeren cis- oder trans-Stellung vorliegt, kann anhand der unterschiedlichen chemischen Verschiebung der Methylprotonen beider Verbindungen getroffen werden (Abb. 7).

Wie kernresonanzspektroskopische Messungen an der syn- und anti-Form des 1,2-Dimethyl-3-phenylcyclopropans (77) und (78) zeigen, sind die Signale der Methylprotonen der all-cis-Form (77) relativ zu den Signalen der trans-ständigen in der anti-Form (78) nach höherem Feld verschoben ⁶¹⁾.



syn-Form (77)



anti-Form (78)

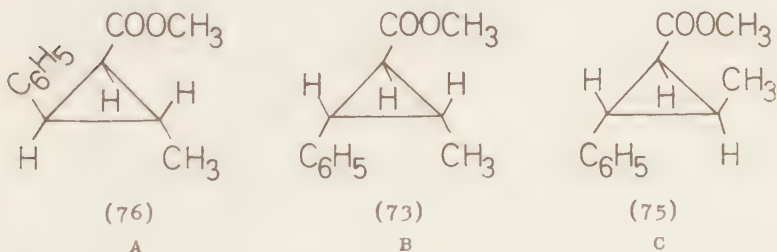
Die Intensitätsverhältnisse der Methylsignale im NMR-Spektrum der präparativ nicht trennbaren Isomeren B und C (Abb. 7 b) stimmen mit dem gaschromatographisch ermittelten Mengenverhältnis von B und C überein. Das bei $9,1\tau$ zentrierte Duplett läßt sich damit einer zum Phenylsubstituent cis-ständigen Methylgruppe zuordnen, da es gegenüber dem Methylsignal der Isomeren A (Abb. 7 a) um $0,35\tau$ nach höherem Feld verschoben ist. Aus diesen Gründen ergibt sich für die isomeren 1-Methyl-2-phenylcyclopropan-carbonsäuremethylester-3 B die Konfiguration (73) und für C die Konfiguration (76). Das im NMR-Spektrum der Isomeren A ebenfalls bei tiefem Feld ($8,64\tau$) auftretende Signal der Methylgruppe kann nur durch eine trans-Anordnung von Methyl- und Phenylgruppe bedingt sein, womit für das dritte Isomere A die Konfiguration (75) bestätigt wird.

Ein zusätzlicher Beweis wird durch die Lage der Signale der Carbomethoxygruppe erbracht. Das Resonanzsignal der zum Phenylsubstituenten trans-ständigen Carbomethoxygruppe bei $6,38\tau$ wird in der cis-Stellung durch die magnetische Anisotropie des Benzolrings um $0,27\tau$ nach höherem Feld verschoben.

⁶¹⁾ G. Closs und R. Moss, J. Amer. chem. Soc. 86, 4042 (1964)

Die Feinaufspaltung des Phenylsignals (Abb. 7 b) wird durch konformäre Gründe bedingt, da in der Isomeren C die Protonen in ortho-Stellung am Phenylrest in dieser Anordnung durch den Ringstrom des Cyclopropanrings unterschiedlich verschoben werden. Beim Übergang von magnetisch isotropen zu anisotropen Lösungsmitteln beträgt die resultierende Verschiebung $\Delta_{C_{6H_5}}^{C_{H_5}}$ der Signale in den NMR-Spektren der 1-Methyl-2-phenylcyclopropan-carbonsäuremethylester-3 wie bei den 1,2-Dimethylcyclopropan-carbonsäuremethylester-3 ca. 0,05 τ .

Den bei der Umsetzung von Triphenylphosphinbenzyliden mit Crotonsäuremethylester entstandenen Stereoisomeren A, B und C können die Konfigurationen (76), (73) und (75) zugeordnet werden.



Mengen-
ver-
hältnis: 1 : 5 : 3

UV-Spektrum des 1-Methyl-2-Phenylcarbonsäuremethylester-3

Die UV-Absorptionsbanden von Verbindungen, die einen Substituenten mit Doppelbindung in Nachbarschaft zum Dreiring tragen, werden bei Wellenlänge gefunden, die zwischen den Maxima der korrespondierenden alkylsubstituierten Verbindungen und der konjugierten Doppelbindung liegen, sobald ein $N \longrightarrow V_1$ Übergang möglich ist ⁽⁶²⁾.

62) M. Rogers, J. Amer. chem. Soc. 69, 2544 (1947)

Im Absorptionsspektrum des 1-Methyl-2-phenylcyclopropan-carbonsäureester-3 (Abb. 8 c) lassen Phenyl- und Carbonylgruppe den Ring in Konjugation zur Doppelbindung erscheinen.

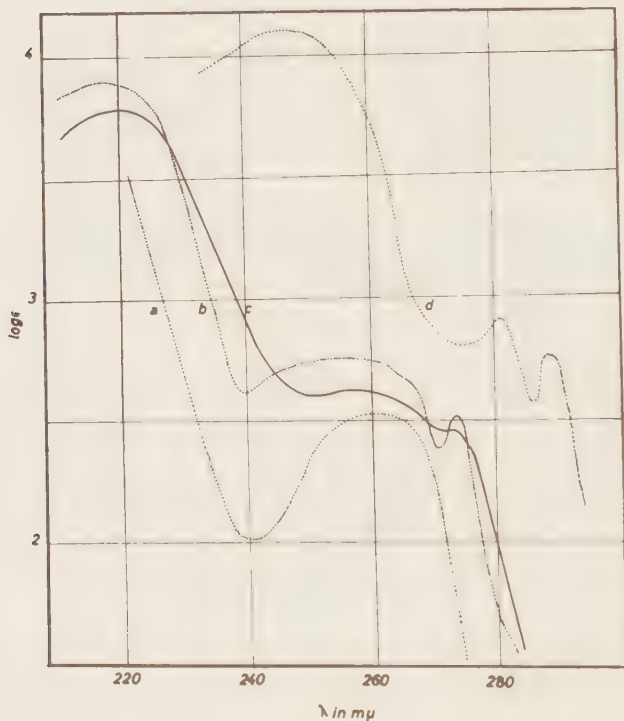


Abb. 8

UV-Spektrum von 1-Methyl-2-Phenylcyclopropan carbon-säureester (c) in Äthanol

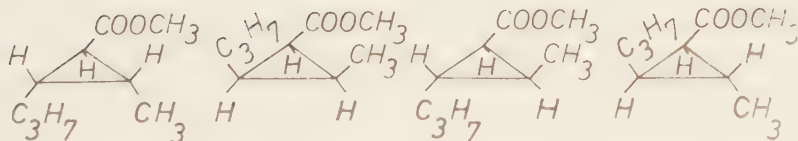
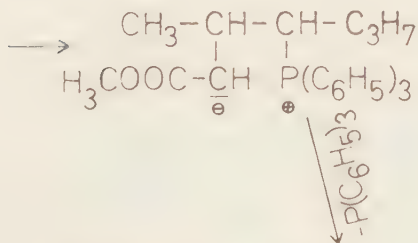
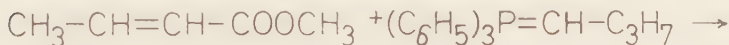
- a) Dimethylstilbenoxid
- b) Phenylcyclopropan
- d) Styrol

Die starke Ähnlichkeit des Cyclopropanrings mit einer Doppelbindung⁶³⁾ zeigt sich auch im UV-Spektrum durch die Lage des Absorptionsmaximums des 1-Methyl-2-Phenylcyclopropancarbonesters-3 zwischen gesättigtem (Abb. 8 a) und ungesättigtem System (Abb. 8 d).

Die im UV-Spektrum beobachtete Ähnlichkeit von Dreiring und Doppelbindung äußert sich ebenso im chemischen Verhalten, z. B. durch die Fähigkeit mit Halogenen kationoide Additionsreaktionen einzugehen⁶⁴⁾.

2.1.1.4 1-Methyl-2-Propyl-cyclopropancarbonsäuremethylester-3

Im Fall der Umsetzung von Crotonsäuremethylester mit Triphenylphosphinbutylen sind 4 Isomeren möglich.



63) E. Kohler und J. Conant, J. Amer. chem. Soc. 39, 1404 (1917)

64) E. Vogel: Fortschritte d. chem. Forschung III, 430 (1954/58)

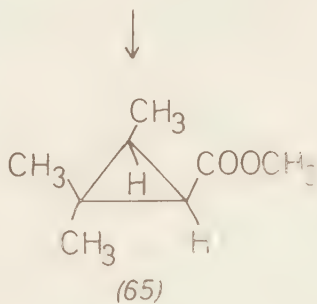
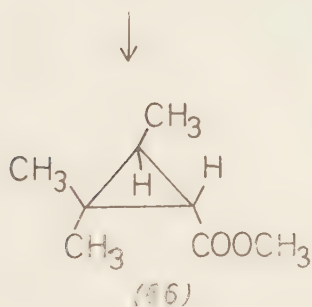
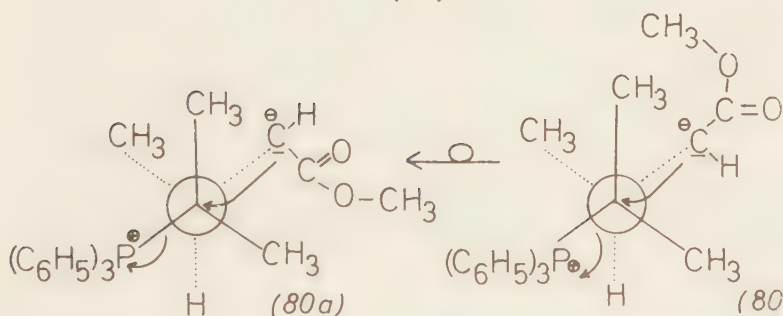
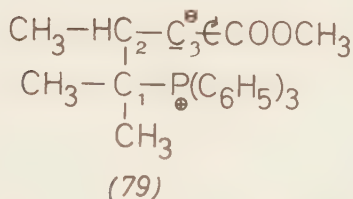
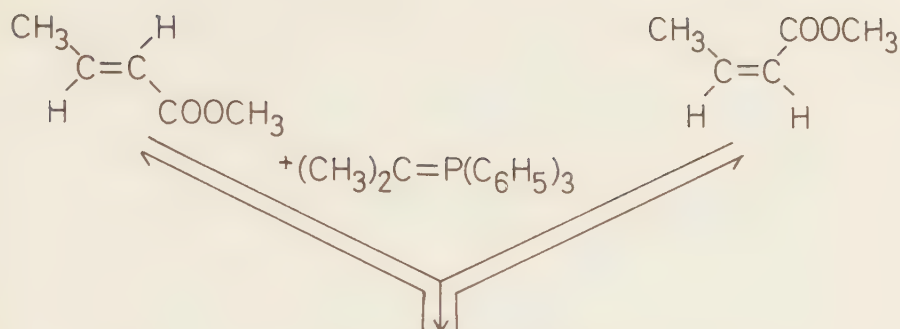
Eine genaue Konfigurationszuordnung war nicht möglich, da zu geringe Trenneffekte zwei Isomeren im Gaschromatogramm auch durch Verwendung von Säulen (bis 15 m) geringer Belegung und Trennung kleinster Substanzmengen (10^{-4} mg) einheitlich erscheinen lassen.

Die NMR-Spektren beider präparativ trennbarer Substanzen (Mengenverhältnis 1 : 11) sind durch Überlagerung der Propyl- und Ringprotonensignale nicht interpretierbar.

2.1.2 Mechanismus und sterischer Verlauf der Reaktion

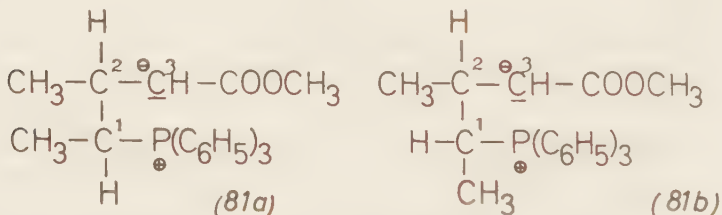
Durch den nukleophilen Angriff des Triphenylphosphin-isopropylens an die polarisierte Doppelbindung des Crotonsäuremethylesters entsteht unabhängig von der Konfiguration des eingesetzten Esters das Betain (79). Die Isomerisierung in cis- und trans- Crotonsäureester durch das Phosphinalkylen kann als Beweis angesehen werden, daß diese Betainbildung reversibel verläuft.

Diese Gleichgewichtsreaktion wird dadurch ermöglicht, daß im Betain (79) eine Rotation um die C_2-C_3 -Bindung der ursprünglichen Doppelbindung eintreten kann, die zur Isomerisierung führt.



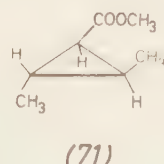
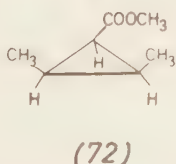
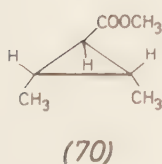
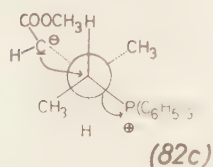
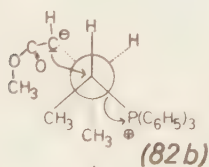
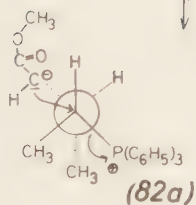
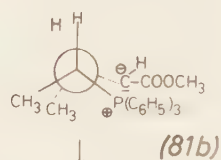
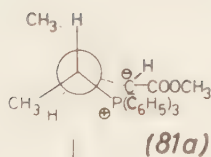
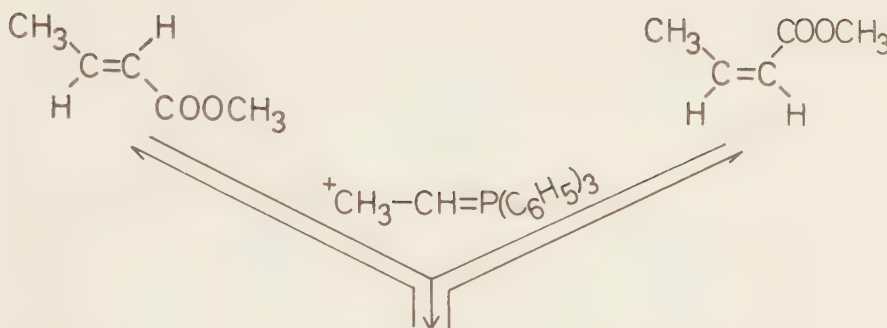
Da der Ringschluß in einer intramolekularen S_N2 -Reaktion abläuft, ist vorher eine Drehung der Substituenten gegeneinander um 180° notwendig (Übergang (79) $\longrightarrow$ (80)). Durch die freie Drehbarkeit der Carbo-methoxygruppe sind zwei Übergangszustände (80 a) und (80 b) möglich. Die sterische Begünstigung von (80 a) gegenüber (80 b) erklärt die bevorzugte Bildung des 1.1.2-Trimethylcyclopropancarbonsäuremethylester-3 der Konfiguration (66).

Im Betain (81), das durch die Umsetzung von Crotonsäure-methylester und Triphenylphosphinäthylen entstanden ist, hemmt die Annäherung des positiv geladenen Phosphinrestes an das negativ geladene Kohlenstoffatom 3 die freie Drehbarkeit im Molekül um die Achse der Kohlenstoffatome 1 und 2.



Die Verschiedenheit der Substituenten verursacht dabei die Ausbildung von zwei Diastereoisomeren (81 a) und (81 b).

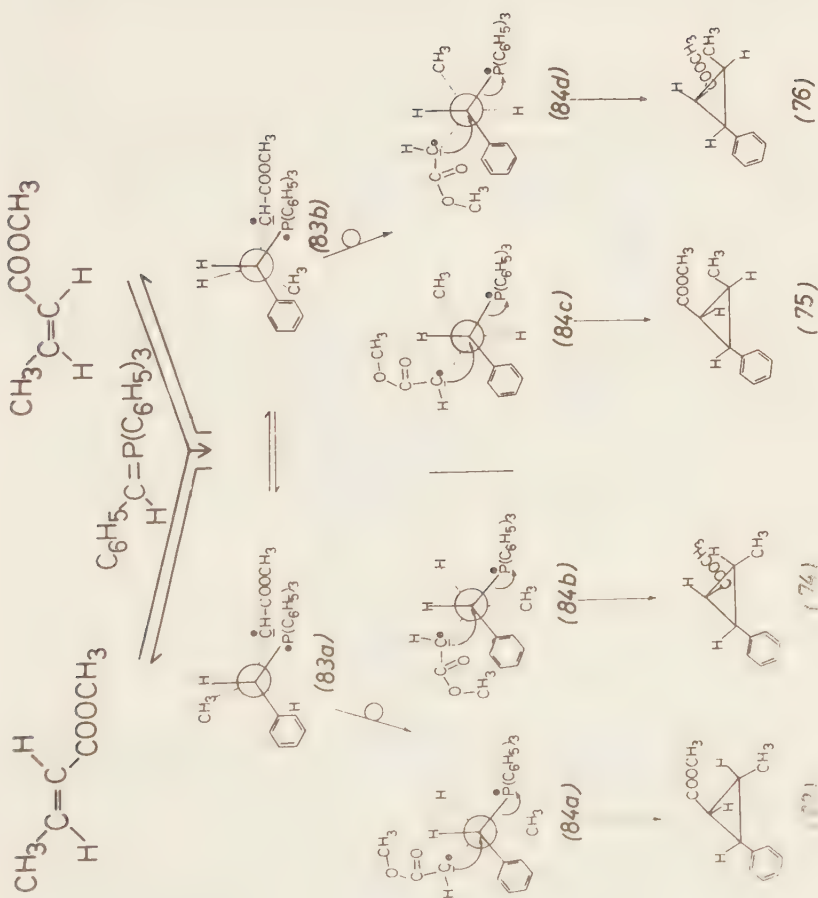
Bei dieser Reaktion stehen sowohl cis- und trans-Croton-säuremethylester wie auch die beiden Diastereoisomeren über das gemeinsame Betain im Gleichgewicht.



Nach der Drehung der Substituenten am Kohlenstoffatom 2 kann aus den Übergangszuständen (82 a), (82 b) und (82 c) der intramolekulare Ringschluß durch Substitution erfolgen, wobei die Übergangszustände (82 a) und (82 b) aus der Möglichkeit einer cis- und trans-Stellung der Carbo-methoxygruppe im Augenblick der Ringschlußreaktion resultieren.

Aus sterischen Gründen ist die Ausbildung der Diastereoisomeren (81 a) bevorzugt, wie das Auftreten von 86 % der Isomeren (70) im Reaktionsprodukt beweist.

Wie im vorhergehenden Fall verhindert auch hier die ungünstige räumliche Konstellation der Substituenten im Übergangszustand (82 b) die Bildung der all-cis-Konfiguration (72).



Die Umsetzung von Triphenylphosphinbenzyliden mit Croton-säuremethylester verläuft analog über die beiden Diastereoisomeren (83 a) und (83 b) des intermediär gebildeten Betains.

Da jede Diastereoisomere durch die cis- und trans-Stellung der Carbomethoxygruppe in zwei Formen auftreten kann, ergeben sich vier Übergangssysteme (84 a - d), die nach dem intramolekularen Ringschluß zu Isomeren verschiedener Konfiguration führen.

Durch den Phenylrest wird der Einfluß des zweiten Übergangszustands (84) auf den Reaktionsablauf vergrößert. Die notwendige Drehung der Substituenten um 180° bewirkt eine verschieden starke Hemmung bei der Bildung der Übergangszustände (84 a - d). Dieser Effekt begünstigt damit das Auftreten der Isomeren (75) und (76) gegenüber (73), deren erster Übergangszustand (83 a) im Gegensatz zu (83 b) bevorzugt ist.

Das zeigt sich daran, daß im Reaktionsgemisch 33 % der Isomeren (75) und 11 % der Isomeren (76) auftreten, die beide nur aus der Diastereoisomeren (83 b) entstanden sein können.

Die ungünstige sterische Anordnung der Substituenten im Übergangszustand (84 b) verhindert auch bei dieser Reaktion die Bildung der all-cis-Form (74).

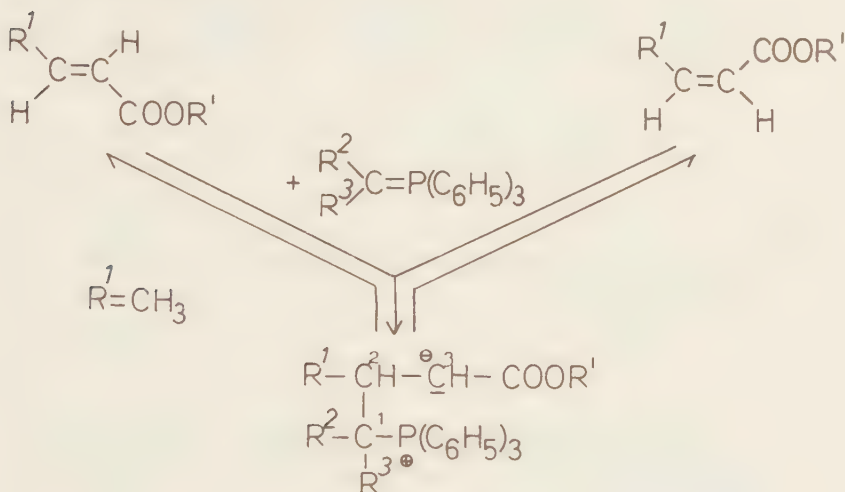
Für das bei der Umsetzung von cis-Crotonsäuremethylester mit Triphenylphosphinbenzyliden gefundene unterschiedliche Verhältnis von (73) : (75) : (76) wie 45 : 43 : 12 können weitere Substituenteneffekte ausschlaggebend sein. Thermische Effekte spielen hierbei keine Rolle, da Struktur- und geometrische Isomerisierungen bei Methyl- und Phenylcyclopropanen erst oberhalb 400°C beobachtet worden sind^{65), 66)}.

65) H. Setzer und B. Rabinovitch: J. Am. chem. Soc. 86, 564 (1964)

66) H. Frey und D. Marshall: J. Am. chem. Soc. 5717 (1963)

Damit kann für die Umsetzung basischer Triphenylphosphinalkylen mit Crotonsäuremethylester ein allgemeingültiges Reaktionsschema formuliert werden:

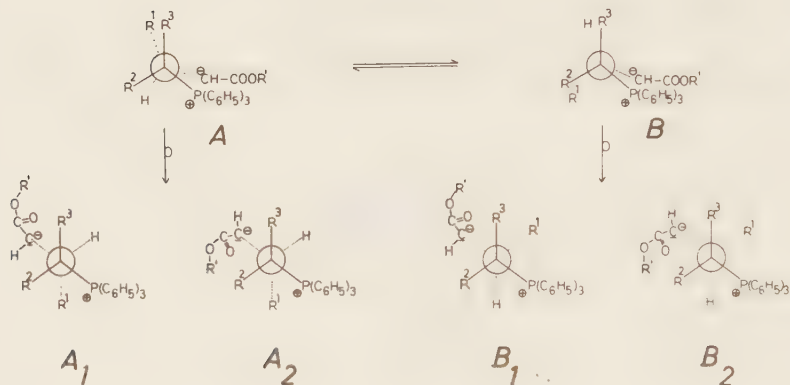
Es bildet sich zunächst ein Gleichgewicht zwischen dem Betain einerseits und dem Phosphinalkylen mit cis- und trans-Crotonsäuremethylester andererseits aus.



Die freie Rotation des Moleküls wird durch die gegenseitig angestrebte Näherung des positiv geladenen Triphenylphosphinrestes mit der negativen Ladung am Kohlenstoffatom 2 gehemmt und eine räumliche Fixierung bewirkt. Die resultierende räumliche Anordnung bedingt die Ausbildung zweier diastereoisomerer Formen (A) und (B).

Der in einer intramolekularen $\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktion ablaufende Ringschluß macht eine Drehung der Substituenten am Kohlenstoffatom 2 um 180° notwendig. Die zusätzliche Möglichkeit einer cis- und trans-Stellung der Carbomethoxygruppe führt zur

Ausbildung von vier Übergangszuständen, die sich durch die sterische Anordnung der Substituenten im Molekül unterscheiden.

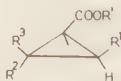


Eine sterisch ungünstige Häufung der Substituenten im Übergangszustand A_2 verhindert das Entstehen der resultierenden Cyclopropancarbonsäureester.

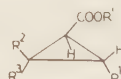
Nach der Abspaltung von Triphenylphosphin werden im Reaktionsprodukt nur die isomeren Cyclopropancarbonsäureester gefunden.



I



II



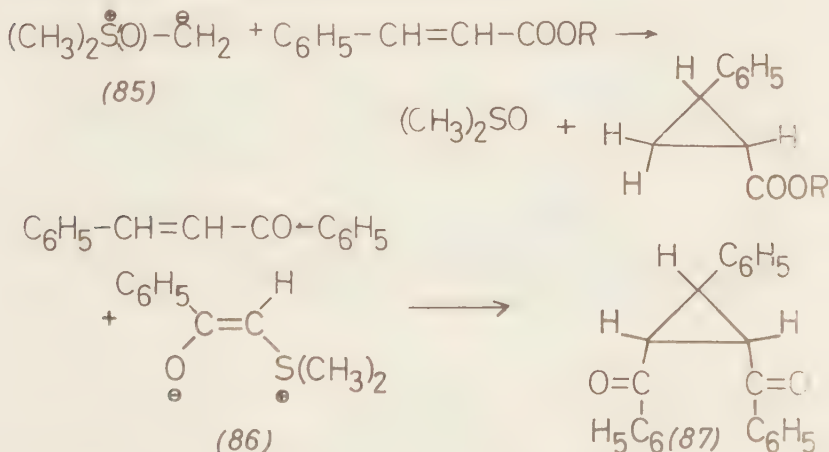
III

Das Verhältnis der gebildeten Cyclopropanderivate I, II und III wird durch die beiden Übergangszustände bestimmt:

- 1) Bei der Ausbildung der Diastereoisomeren tritt in beiden Formen eine verschieden starke Hemmung auf. Die Bildung von A ist gegenüber B begünstigt.
- 2) Durch die notwendige Drehung der Substituenten um 180° treten Substituenteneffekte auf, die sich in den Rotameren A - D verschieden stark auswirken.

Beim Übergang zu Substituenten mit großer Raumerfüllung nimmt der Einfluß des zweiten Übergangszustandes am Reaktionsablauf zu.

Ähnliche Reaktionsmechanismen gleichen sterischen Verlaufs sind durch die Umsetzung von stabilen Schwefelyliden⁶⁷⁾ wie Dimethylsulfoniummethylenid (85)⁶⁸⁾ und Dimethylsulfoniumphenacylid (86)⁶⁹⁾ mit aktivierten C=C-Doppelbindungen zu Cyclopropanderivaten beobachtet worden.

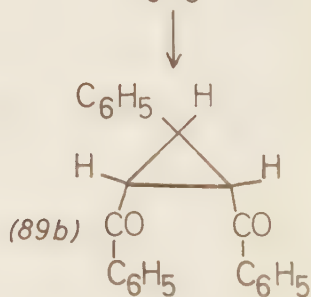
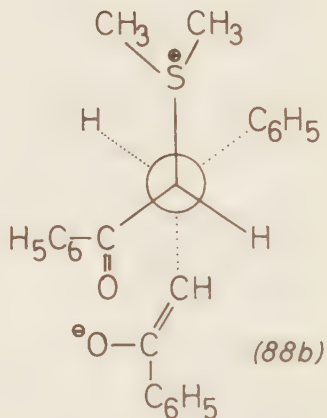
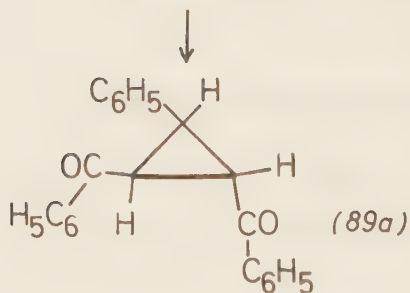
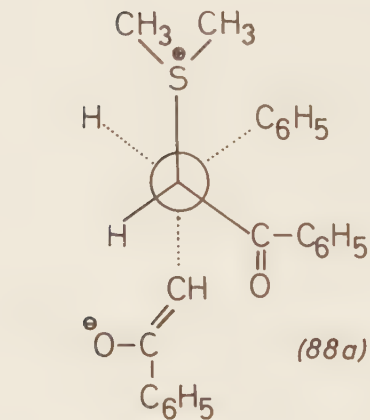


67) E. J. Corey und M. Chaykovsky: J. Amer. chem. Soc. 87, 1353 (1965)

68) W. Truce: J. Org. Chem. Soc. 29, 3277 (1964)

69) B. Trost: J. Amer. chem. Soc. 89, 138 (1967)

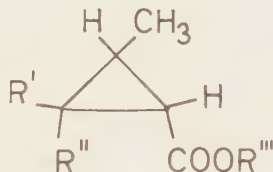
Die Entstehung zweier Isomeren von (87) im Verhältnis 1 : 2 wird durch die Substituenten der diastereoisomeren Formen (88 a) und (88 b) bestimmt.



Wie die Newman-Projektionen zeigen, ist die Bildung von (82 b) begünstigt.

2.1.3 Anwendung und Grenzen der Reaktion

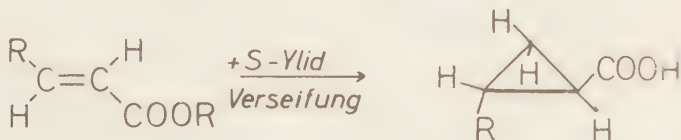
Bei der Umsetzung von Triphenylphosphinalkylenen mit Crotonsäureestern bilden sich Cyclopropancarbonsäureester vom Typ:



Die Reaktion ist dabei auf die Verwendung stark basischer Triphenylphosphinalkylene beschränkt, da nur diese zum Ringschluß unter Abspaltung von Triphenylphosphin fähig sind.

Durch die einfache präparative Zugänglichkeit ist diese Synthese der Addition von Carbomethoxycarben an Olefine überlegen. Eine Erweiterung der Reaktion durch Verwendung von Triphenylphosphinallylenen könnte zu einem einfachen Verfahren der Darstellung schwer zugänglicher Allyl-cyclopropancarbonsäureester führen.

Wie bereits an Umsetzungen von Schwefelyliden mit optisch aktiven Estern und anschließender Verseifung zu Cyclopropancarbonsäuren definierter Konfiguration beobachtet worden ist ⁷⁰⁾,



besteht auch bei der Reaktion mit optisch aktiven Esterkomponenten die Möglichkeit einer internen asymmetrischen

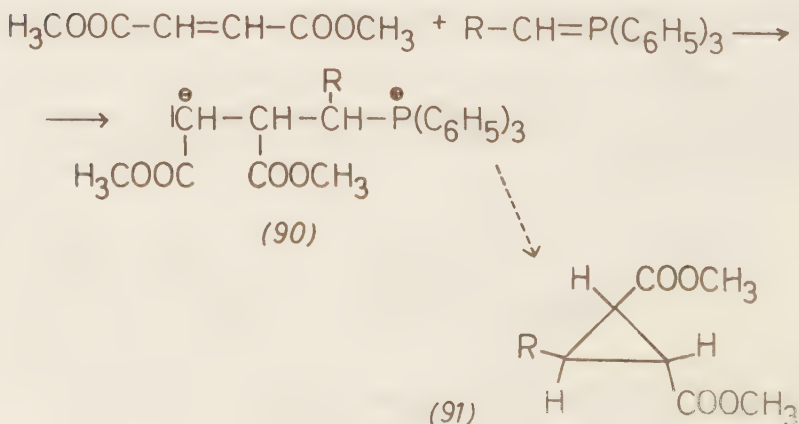
70) H.Nozaki, H.Ito, D.Tunemoto u. K.Kondo, Tetrahedron 1441 (1966)

Synthese zu Cyclopropanen. Bei der Verwendung optisch aktiver Phosphinalkylene kann eine zusätzliche externe asymmetrische Synthese durchgeführt werden, da eine Abspaltung der optisch aktiven Komponente aus dem Molekülverband nach dem stereospezifischen Aufbau des neuen Asymmetrie-zentrums für den Mechanismus der Reaktion von geringer Bedeutung ist. Diese beiden Wege können zu neuen mechanistischen Resultaten führen.

2.2 Die Reaktion der Triphenylphosphinalkylene mit Fumar- und Maleinsäureester zu den substituierten Buten-(2)-dicarbonsäureestern

2.2.1 Präparative Befunde

Die Umsetzung der Triphenylphosphinalkylene mit Fumarsäuredimethylester ließ einen zur Reaktion mit Crotonsäuremethylester analog verlaufenden Mechanismus erwarten. Über ein intermediär gebildetes Betain (90) würde dann ein substituierter Cyclopropandicarbonsäuredimethylester-1.2 (91) entstehen.



Versetzt man die benzolische Lösung von Triphenylphosphin-äthylen ($R = CH_3$) mit Fumarsäuredimethylester, so verschwindet nach kurzer Reaktionszeit die rote Färbung des Phosphinäthylens. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels bleiben Triphenylphosphin (das mit Methyljodid aus dem Reaktionsgemisch entfernt wird) und eine farblose Flüssigkeit zurück. Die Elementaranalyse ergab den für (91) erwarteten Wert, der gaschromatographische Vergleich mit einer auf unabhängigem Wege synthetisierten Probe von 1-Methylcyclopropandicarbonsäuredimethylester-2.3 ⁷¹⁾, ⁷²⁾ jedoch keine Identität. Das Gaschromatogramm zeigt das Vorhandensein zweier isomerer Substanzen im Verhältnis 2 : 1 an, unabhängig davon, ob die Synthese mit Fumarsäure- oder Maleinsäuredimethylester durchgeführt wird. Aus diesem Grunde muß die Stabilisierungsreaktion des Betains (90) einem neuen Mechanismus, der nicht zum Ringschluß führt, unterliegen. Eine nach Abspaltung des Triphenylphosphins mögliche Dimersierung des Betains (90) zu Dimethyl-cyclohexan-tetracarbonsäuretetramethylester kann durch das gefundene Molekulargewicht von 172 ausgeschlossen werden.

2.2.2 Kernresonanzspektren und Strukturaufklärung

Da sich bei mehrfach substituierten Cyclopropanen die für den Cyclopropanring charakteristischen Banden im Infrarotspektrum verschieben können, ist ein sicherer Nachweis der Struktur nur mit Hilfe der Protonenresonanz möglich.

In dem H^1 -NMR-Spektrum der durch die Umsetzung von Triphenylphosphinäthylen und Fumarsäuredimethylester entstandenen Isomeren

71) F. Feist: Liebigs Ann. Chem. 436, 125 (1925)

72) J. Croy: J. Amer. chem. Soc. 80, 6586 (1958)

(Abb. 9 B 1) treten 4 Signalgruppen auf:

Das Fehlen eines charakteristischen Signals im Bereich der Cyclopropanprotonen bei $8,5 - 9,5\tau$ ⁵⁰⁾ und die Resonanzsignale bei $3,5 - 4\tau$ deuten auf eine ungesättigte Struktur der Verbindungen hin. Für die Isomere I, $R = CH_3$ können die Signale folgenden Protonen zugeordnet werden:

- a) Das bei $3,88\tau$ zentrierte Quartett wird durch ein olefinisches Proton verursacht (allgemeine Lage bei $3,6 - 4,2\tau$). Durch Konjugation der C - C - Doppelbindung mit der Carbonylgruppe ist dieses Signal aus der normalen Lage ($4,5 - 9,5\tau$) nach kleineren τ -Werten verschoben. Nach der Spaltungsregel wird die Aufspaltung des Signals durch 3 Protonen am Nachbarkohlenstoffatom verursacht:



- b) Bei $6,35\tau$ liegt das Resonanzsignal der Protonen der Carbomethoxygruppe ($6,04 - 6,39\tau$). Das Auftreten zweier Signale weist auf das Vorhandensein von 2 Estergruppen mit unterschiedlicher magnetischer Umgebung hin.
- c) Ein Singulett bei $6,85\tau$ ist kennzeichnend für eine Methylengruppe $-CH_2-$; die dazu in α -Stellung stehenden Kohlenstoffatome besitzen kein Proton.
- d) Der τ -Wert des Resonanzsignals der Methylprotonen ist aus der normalen Lage bei 9τ durch eine benachbarte C-C-Doppelbindung nach kleineren τ -Werten verschoben (beobachtete Werte liegen im Bereich von $7,86 - 8,47\tau$). Die Aufspaltung in ein Dublett wird durch ein Proton in α -Stellung bewirkt: $CH_3 - C = C = C -$

Das Kernresonanzspektrum der Isomere II zeigt dasselbe Bild, die Signale sind jedoch bedingt durch die sterischen Unterschiede in der Lage verschoben.

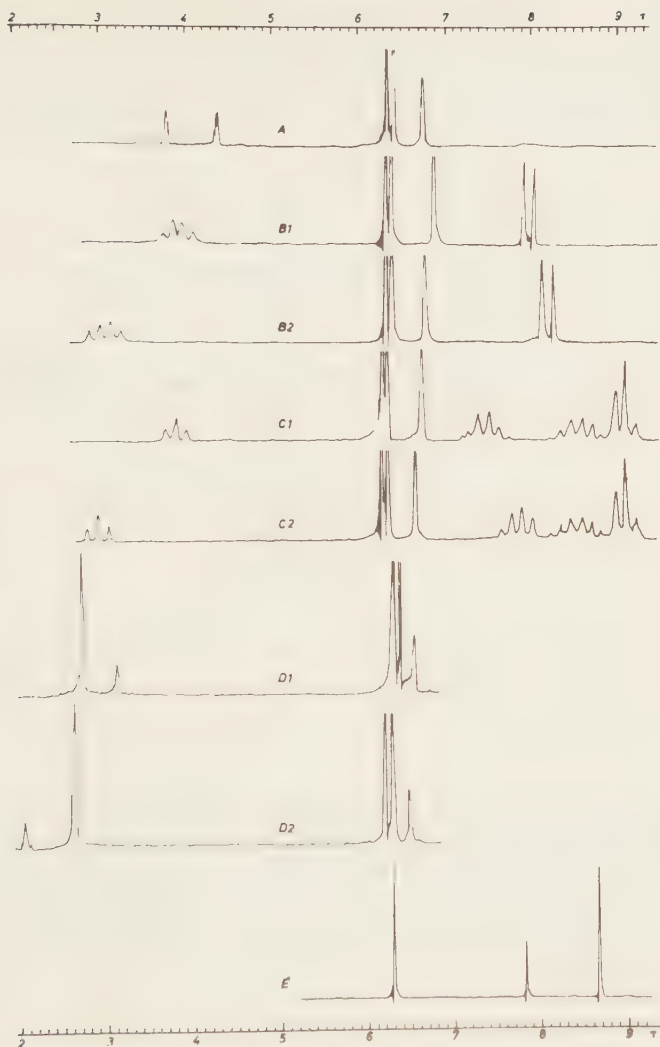
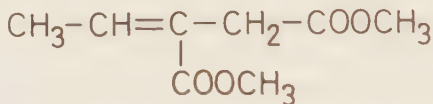


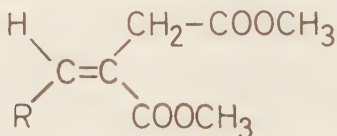
Abb.9: ^1H -NMR-Spektren der γ -substituierten Itaconsäure-
dimethylester (in CDCl_3 , TMS als int. Standard)
A: Itaconsäuredimethylester, B: γ -Methyl-, C: γ -Propyl-,
D: γ -Phenyl-, E: γ -Dimethylitaconsäuredimethylester.
(1 = cis-Form, 2 = trans-Form)

Aus dem H^1 -NMR-Spektrum ergibt sich für das Reaktionsprodukt aus Triphenylphosphinäthylen und Fumarsäuredimethylester die Struktur eines Dimethylesters der Buten-(2)-dicarbonsäure-1.2 (Äthylidenbernsteinsäuredimethylester, γ -Methylitaconsäuremethylester).

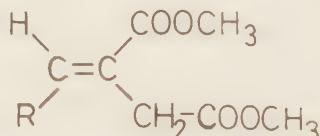


Im Einklang damit steht das H^1 -NMR-Spektrum der Itaconsäure $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{COOCH}_3)-\text{CH}_2-\text{COOCH}_3$ (Abb. 9 A) mit analogen Signalen für die CH_2 -Gruppe (6,7 τ) und für die beiden nicht identischen Carbomethoxygruppen bei 6,28 τ und 6,36 τ .

Die substituierten Itaconsäuredimethylester treten in zwei Isomeren der Struktur I und II auf.



I (cis-Form)



II (trans-Form)

Die unterschiedliche Verschiebung der Signale der olefinischen Protonen und die Substituenten (in α -Stellung zur Doppelbindung) beider Isomeren können aufgrund der unterschiedlichen chemischen Verschiebung cis- und trans-ständiger Protonen zur Konfigurationsbestimmung herangezogen werden.

Die chemische Verschiebung olefinischer Protonen ist in trans-Olefinen stets geringer als die der cis-Isomeren⁷³⁾. Der gleiche Unterschied in der chemischen Verschiebung tritt

73) R. Fraser: J. Canad. Chem. 38, 549 (1960)

in den NMR-Spektren der cis- und trans-Isomeren α, β -ungesättigter Ester auf (Tabelle 3). Der geringe Unterschied in den τ -Werten wird durch die unterschiedlichen Substituenten an der Doppelbindung bedingt. Das zur Säure- bzw. Estergruppe cis-ständige Proton ist relativ zum trans-ständigen um ca. 0,8 τ nach höherem Feld verschoben.

Tabelle 3: Unterschiede in der chemischen Verschiebung (in τ) olefinischer Protonen in cis- und trans-Isomeren von α, β -ungesättigten Säuren und Estern vom Typ: $\text{CH}_3\text{-CH=CH-COOR}$ ⁷⁴⁾

		$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{-C-H} \\ \parallel \\ \text{R-OOC-C-X} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{-C-H} \\ \parallel \\ \text{X-C-COOR} \end{array}$	
X	R	cis	trans	$\Delta \tau$
CH_3	H	3,82	3,03	0,79
CH_3	CH_3	4,03	3,28	0,75
C_2H_5	H	3,82	3,00	0,82

Dieselbe unterschiedliche chemische Verschiebung zeigen auch die Resonanzsignale der Methylprotonen an der Doppelbindung in α, β -ungesättigten Säuren und Estern. Hierbei sind die Signale der zur Carboalkoxygruppe trans-ständigen Methylprotonen relativ zum Resonanzsignal der cis-Isomeren um ca. 0,2 τ nach höherem Feld verschoben (Tabelle 4).

⁷⁴⁾ M. D. Nair und R. Adams: J.Amer.chem.Soc. 83, 922 (1961)

Tabelle 4: Unterschiede in der chemischen Verschiebung (in τ) der Methylprotonen in cis- und trans-Isomeren von α, β -ungesättigten Säuren und Estern vom Typ: $\text{CH}_3\text{-CH=CX-COOR}$ (74), (75)

		$\text{CH}_3\text{-}\underset{\text{H}}{\text{C}}\text{-H}$	$\text{CH}_3\text{-}\underset{\text{H}}{\text{C}}\text{-H}$	
		ROOC-C-X	X-C-COOR	
R	X	cis-	trans-	$\Delta\tau$
H	CH_3	7,94	8,14	0,2
CH_3	CH_3	8,05	8,25	0,2

Tabelle 5: Chemische Verschiebung der olefinischen Protonen a und der Protonen b am Substituenten R in den NMR-Spektren der β -substituierten Itaconsäuredimethylester vom Typ: $\text{R-CH=C-CH}_2\text{-COOCH}_3$

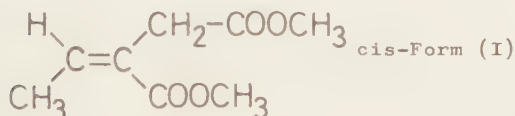
Substituent R	chem.Verschieb. der cis- und trans-ständigen olef. Protonen a (in τ)	$\Delta\tau$ (in τ)	chem.Verschieb. der Protonen b im Substituenten R (in τ)	$\Delta\tau$ (in τ)	Spektrum Nr. in Abb. 9
CH_3	3,88 3,02	0,86	-CH_3 b 7,95 8,13	0,23	B.1 B.2
C_3H_7	3,84 2,94	0,9	$\text{-CH}_2\text{-C}_2\text{H}_5$ b 7,5 5,87	0,73	C.1 C.2
C_6H_5	2,09 3,14	1,05	C_6H_5 b 2,64 2,73	0,09	D.1 D.2

75) R.P. Mariella und A.J. Roth: J.Org.Chem. 1131 (1957)

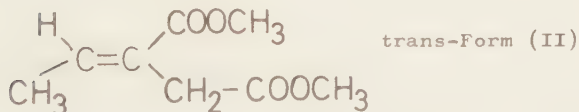
Für die beiden Isomeren der γ -substituierten Itaconsäure-dimethylester ergibt sich der Unterschied in der chemischen Verschiebung beider Formen zu $0,85\tau$ für die olefinischen Protonen und zu $0,2\tau$ für die der Doppelbindung benachbarten Protonen im Substituenten R (Tabelle 5).

Die bei höheren τ -Werten liegenden Signale olefinischer Protonen können durch Vergleich mit den Werten in Tabelle 3 dem zur Carbomethoxygruppe an der Doppelbindung trans-ständigem Wasserstoffatom zugeordnet werden. In Übereinstimmung mit den Werten in Tabelle 4 steht dazu die Verschiebung der entsprechenden Protonensignale im Substituenten nach tieferem Feld.

Damit läßt sich für diese Form die Konfiguration



zuordnen. Die entsprechende "trans"-Isomere



zeigt im NMR-Spektrum die entsprechende Verschiebung der olefinischen Protonen nach kleineren und der Protonen am Substituenten nach größeren τ -Werten.

Tabelle 6: Bei der Umsetzung der Triphenylphosphinalkylene vom Typ $R^1R^2C=P(C_6H_5)_3$ mit Fumar- und Maleinsäuredimethylester erhaltenen β -substituierten Ester³ der Itaconsäure $R^1R^2C=CH_2-COOCH_3$

R^1 R^2	$C=C(COOCH_3)-CH_2-COOCH_3$	cis/trans Isomeren- verhältnis	Siedepunkt	Ausbeute in % beim Umsatz von	NMR- Spektr. Nr. Abb. 9
$R^1=H$ $R^2=CH_3$		2 : 1	75-77°C 2 Torr 78-80°C 2 Torr 76)	30,5 63	B.1 B.2
$R^1=H$ $R^2=C_6H_7$		1,2 : 1	175°C 1 Torr 180-181°C 1 Torr	43 39,5	C.1 C.2
$R^1=H$ $R^2=C_6H_5$		nicht trennbar	121-127°C 0,05 Torr	22,5 25	D
$R^1=R^2=CH_3$		----	54,5-56°C 0,2 Torr	43 48	E

Der bei der Umsetzung von Fumarsäuredimethylester mit Triphenylphosphinmethylen erwartete Itaconsäuredimethylester tritt, wie der gaschromatographische Nachweis erbrachte, im Reaktionsgemisch nicht auf. Bei dieser Umsetzung nimmt das Triphenylphosphinmethylen die gleiche Sonderstellung wie bei der Umsetzung mit Crotonsäuremethylester ein.

Variation von Lösungsmittel, Temperatur und Reaktionszeit ergaben keine Umsetzung von Fumarsäuredimethylester mit stabilen Triphenylphosphinalkylenen. Durch ihre stark herabgesetzte Nukleophilie sind sie offensichtlich zu keiner Betainbildung mehr fähig.

Alle Ester zeigen in UV-Spektrum die charakteristische Absorption α , β -ungesättigter Ester (in Cyclohexan) im Bereich von 210 m μ

Itaconsäuredimethylester			$\lambda_{\text{max}} = 204 \text{ m}\mu$
γ -Methyl-	"	"	$\lambda_{\text{max}} = 212 \text{ m}\mu$
γ -Phenyl-	"	"	$\lambda_{\text{max}} = 210 \text{ m}\mu$ und $263 \text{ m}\mu$
γ -Dimethyl-	"	"	$\lambda_{\text{max}} = 212 \text{ m}\mu$

-
- 76) Sdp.: 82 °C, 1,3 Torr
M. Kloetzel, J.Amer.chem.Soc. 70, 3573 (1948)

Der γ -Methylitaconsäuredimethylester wurde von Kloetzel aus dem entsprechenden Nitroalkan, Fumarsäuredimethylester und Diäthylamin dargestellt. Aufgrund des Siedepunkts scheint bei dieser Reaktion nur die trans-Isomere zu entstehen.

- 77) Die Umsetzung von Maleinsäurediäthylester und Triphenylphosphin führt zu einem Betain, das in einer Wittigreaktion mit Benzaldehyd in Gegenwart von Alkohol zum γ -Phenylitaconsäureester weiterreagiert.

R. Oda, T. Kawabata und S. Tanimoto, Tetrahedron Letters 25, 1653 (1964)

Im IR-Spektrum liegen die Banden der C=C-Doppelbindung im Bereich von $1640 - 1650 \text{ cm}^{-1}$ (Streckschwingung). Die Absorptionsmaxima der Carbonylgruppe treten zwischen 1715 und 1730 cm^{-1} auf ⁷⁸⁾.

Die Ester der δ -Methylitaconsäure lassen sich in guten Ausbeuten in methanolischer Kalilauge verseifen und geben kristalline Produkte. Der Schmelzpunkt der trans- δ -Methylitaconsäure stimmt mit den Literaturangaben ⁷⁶⁾ überein. Die bisher unbekannte cis- δ -Methylitaconsäure ist mit einem Smp. von $146 - 148^\circ\text{C}$ die tiefer schmelzende Form.

In den Spektren der beiden Säuren (Abb. 10) herrscht weitgehende Übereinstimmung. Die breite Bande der HO-Streckschwingung der Carbomethoxygruppe zeigt Absorption bei 3000 cm^{-1} , die Streckschwingung der C=C-Doppelbindung bei 1650 cm^{-1} . Die beiden nicht äquivalenten Carbonylgruppen liegen in der cis-Isomeren bei 1715 cm^{-1} und 1690 cm^{-1} , in der trans-Isomeren bei 1710 cm^{-1} und 1675 cm^{-1} .

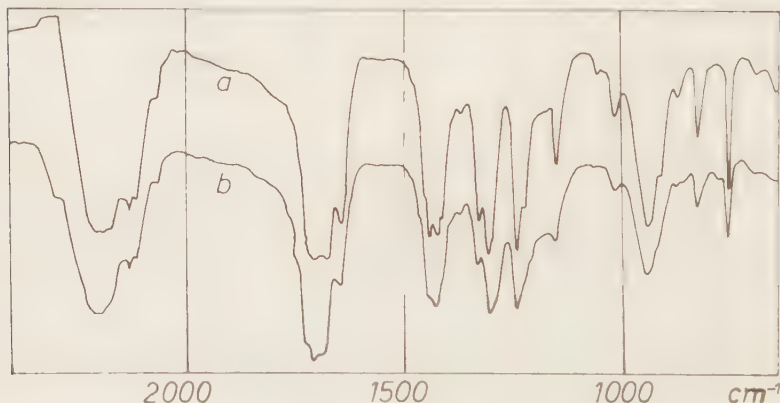


Abb. 10

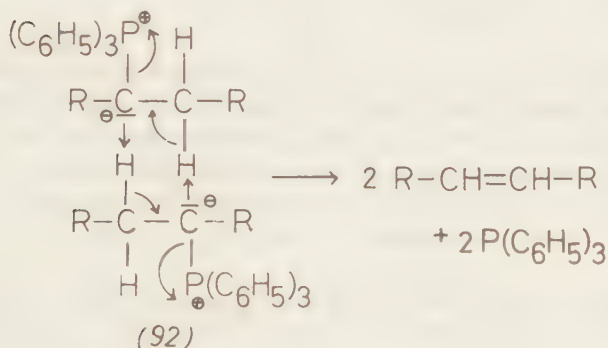
IR-Spektren der δ -Methylitaconsäuren
a) trans-Form b) cis-Form

78) C. Rao, Chem. Appl. of IR-Spectrosc. Acad. Press New York (1963)

2.2.3 Reaktionsmechanismus

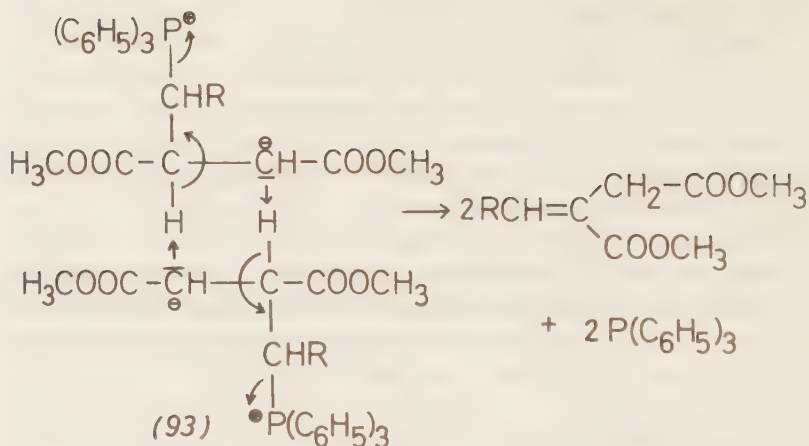
Die Stabilisierung des bei der Umsetzung von Fumarsäuredimethylester mit Triphenylphosphinalkylenen gebildeten Betains kann nur über eine Protonenwanderung zur Ausbildung der Doppelbindung führen.

Triphenylphosphinalkylene mit aktivierten Wasserstoffatomen in Nachbarstellung zur Phosphor-Kohlenstoffbindung zerfallen bei der Thermolyse über einen cyclischen Übergangszustand (92) in das Olefin und Triphenylphosphin ⁷⁹⁾.

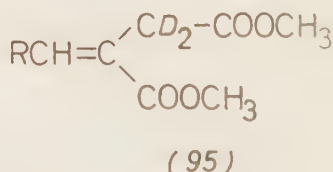
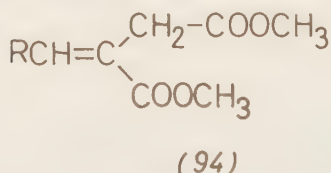


In analoger Weise kann ein intermolekularer Protonenaustausch zwischen zwei Molekülen des Betains aus Fumarsäuredimethylester und dem Triphenylphosphinalkylen unter gegenseitiger β -Eliminierung, gleichzeitigem Austritt von Triphenylphosphin und Ausbildung der Doppelbindung erfolgen.

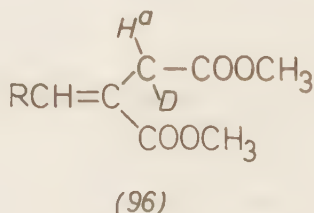
79) H. J. Bestmann, H. Häberlein und J. Pils, Tetrahedron 20, 2079 (1964)



Eine Entscheidung zwischen dem intra- und intermolekularen Mechanismus kann durch Umsetzung einer Mischung gleicher Teile der undeuterten und der deuterten Form des Fumarsäuredimethylesters getroffen werden. Bei intramolekularen Protonenwanderungen können nur die beiden Formen (94) und (95) entstehen.



Bei intermolekularem Verlauf existiert noch eine zusätzliche Form (96),



die nur aus einem gemischten Übergangszustand entstanden sein kann. Die durch die Spinquantenzahl 1 des Deuteriumatoms bedingte Aufspaltung des Protonensignals a kann jedoch im H^1 -NMR-Spektrum von (96) nicht beobachtet werden. Das zu erwartende doppelte Triplet mit der Kopplungskonstante $J_{HD}=2,2$ cps und eine unterschiedliche chemische Verschiebung der Signale der halbdeuterierten Verbindung gegenüber der undeuterierten von 1,3 cps⁸⁰⁾ ergeben durch Überlagerungen ein breites Signal (Halbwertsbreite: 3 cps) ohne Feinstruktur.

Da aus obigem Grund das H^1 -NMR-Spektrum keine Nachweismöglichkeit bietet, konnte nur über das Massenspektrum eine Aussage über das Vorhandensein von (96) erbracht werden.

Im Massenspektrum (Abb. 11) treten für das Gemisch aus voll-, halb- und undeuterierter Form ($R = CH_3$, $MG = 172$) die Molekularpeaks der Massen 172 (94), 173 (96) und 174 (95) auf. Aus dem Molekularpeak bei 173 kann dabei nicht auf die halbdeuterierte Form geschlossen werden, da die volldeuterierte Form durch Protonenabgabe in (96) übergehen kann.

Die schwache Intensität der Molekularpeaks lassen exakte quantitative Aussagen nicht zu. Daher werden die Bruchstücke mit der stärksten Intensität zwischen 140 und 143 zum Nachweis für das Auftreten von (96) im Reaktionsprodukt herangezogen. Ihre Entstehung kann in folgendem Schema wiedergegeben werden⁸¹⁾:

80) A. Maerker und J. Roberts, J. Amer. chem. Soc. 88, 1742 (1966)

81) G. Spiteller und M. Spiteller-Friedmann, Angew. Chem. 77, 401 (1965)

Tabelle 7: Beteiligung der Formen (94), (95) und (96)
an den Massenspeaks 140 - 143

(94)	- CH ₃ OH	140
	- CH ₃ O ⁺	141
(96)	- CH ₃ OH	141
	- CH ₃ O ⁺	142
(95)	- CH ₃ OH	142
	- CH ₃ O ⁺	143

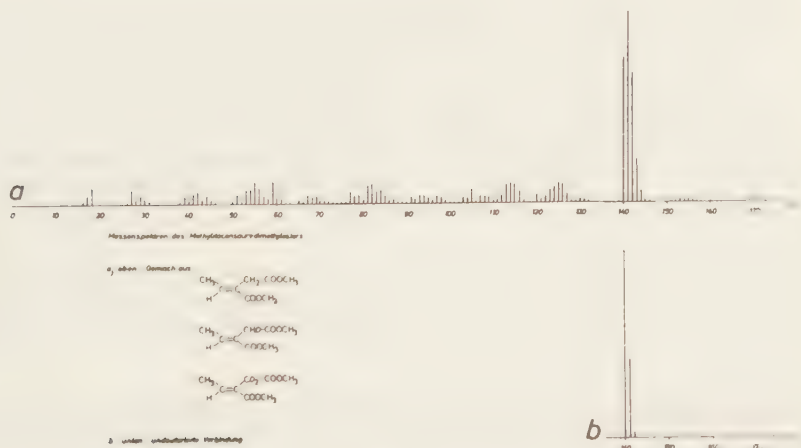


Abb. 11

Massenspektrum des *l*-Methylitaconsäuredimethylesters
a) Gemisch aus voll-, halb und undeuterierter Form
b) undeuterierte Form

Massenspektrometer: Atlas CH 4, Temperatur der
Ionenquelle 250° C

Da das Bruchstück mit der Masse 140 nur aus (94) entsteht, kann der Anteil der undeutერიerten Verbindung am Bruchstück mit der Masse 141 im Gesamtspektrum von (94), (95) und (96) aus dem Intensitätsverhältnis der Massenpeaks 140/141 im Massenspektrum der undeutერიerten Form (94) (Abb. 11 b) bestimmt werden. Wie Tabelle 7 zeigt, kann die restliche Intensität des Massenpeaks 141 nur durch die halbdeutერიerte Form (96) stammen. Auf gleiche Weise kann die Berechnung der Anteile der Formen (96) und (95) am Massenpeak 142 vorgenommen werden. Bei der Annahme gleicher Intensität für die durch Abspaltung von CH_3OH und CH_3O^+ entstandenen Bruchstücke mit den Massen $M - 31$ und $M - 32$ sowohl gleicher Zerfallswahrscheinlichkeit für deutერიerte und undeutერიerte Verbindungen ergeben sich die in Tabelle 8 aufgeführten Anteile der Verbindungen (94), (95) und (96) an den Bruchstücken der Massen 141 und 142.

Tabelle 8: Anteil der Verbindungen (94), (95) und (96) an den Bruchstücken der Massen 141 und 142

Masse	undeutერიerte Form (94)	halbdeutერიerte Form (96)	volldeutერიerte Form (95)
141	35 %	65 %	
142		42 %	58 %

Damit ergibt sich aus dem Massenspektrum (Abb. 11 a) ein Mengenverhältnis von undeutერიerten Form (94): halbdeutერიerten Form (96): volldeutერიerten Form (95) zu 1,3 : 1,2 : 1.

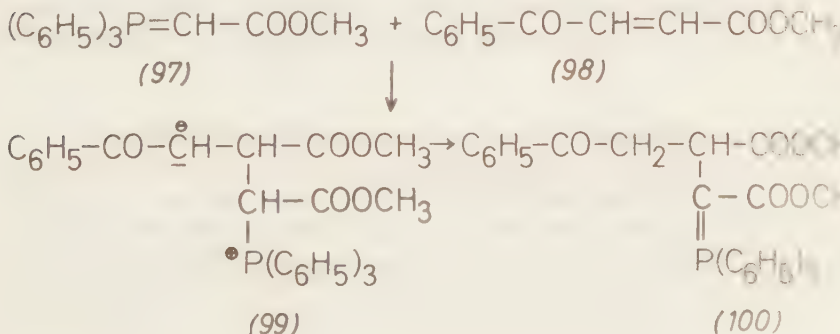
Das Auftreten von nahezu gleichen Mengen der halbdeutერიerten Form (96) neben (94) und (95) im Reaktionsgemisch beweist eindeutig, daß bei der Umsetzung von Fumarsäuredimethylester mit Triphenylphosphinalkylenen die Protonenwanderung intermolekular über einen cyclischen Zustand (93) verläuft.

Während der Reaktion ist das Verhältnis von cis- und trans-Isomere nicht kinetisch, sondern thermodynamisch kontrolliert. Die beiden reinen Isomeren lassen sich durch katalytische Mengen des entsprechenden Ylids in ein Gemisch beider Isomeren überführen. Das beim Umsatz molarer Mengen erhaltene Isomerenverhältnis cis- : trans-Isomere von 2 : 1 (für die γ -Methylitaconsäuredimethylester) wird durch einen Überschuß an Ylid nach 1 : 1 verschoben.

2.3 Michaeladdition der Triphenylphosphinalkylene an die aktivierte C=C-Doppelbindung substituierter Acrylsäureester

2.3.1 Allgemeiner Reaktionsablauf

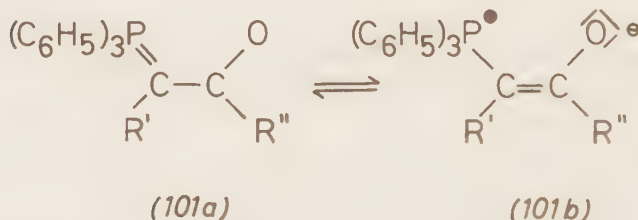
Die Umsetzung von Triphenylphosphincarbomethoxymethylen (97) mit Benzoylacrylsäuremethylester (98) in Benzol führt nach Abdestillieren des Lösungsmittels zu einer farblosen, kristallinen Substanz, die typisch Ylidreaktionen zeigt. Diese Tatsache läßt den Schluß zu, daß in dem entstandenen Reaktionsprodukt die Phosphor-Kohlenstoffbindung erhalten geblieben ist. Das Fehlen jeder weiteren Reaktionsprodukte läßt die Reaktion als Addition von (97) an (98) auffassen.



Auch hier ist die Ausbildung eines Betains (99) möglich, das sich unter Protonenwanderung weiter stabilisiert. Das IR-Spektrum der resultierenden Verbindung deutet dabei auf die Struktur (100) hin. Die Phosphor-Kohlenstoffbindung hat die für stabile Triphenylphosphinalkylene typische Lage bei 1435 cm^{-1} . Die beiden Esterschwingungen treten in Normallage bei 1730 cm^{-1} ⁸²⁾ und 1610 cm^{-1} auf. Die langwellig verschobene Esterbande ist typisch für die Absorption der zum Triphenylphosphinrest α -ständigen Carbonylgruppe ⁸³⁾.

Die dem Phenylsubstituenten benachbarte Carbonylbande hat ein Absorptionsmaximum bei 1680 cm^{-1} .

Das H^1 -NMR-Spektrum ist temperaturabhängig, da die für stabile Triphenylphosphinalkylene der Struktur (101)



möglichen mesomeren Grenzstrukturen eine behinderte, temperaturabhängige Rotation verursachen ⁸⁴⁾. Die in (100) möglichen Rotationsachsen bewirken eine Überlagerung der Resonanzsignale ($6,1 - 6,6\tau$) und lassen keine exakte Zuordnung der Protonen zu.

82) L. J. Bellamy: IR-Spektren of Complex Molecules, Wiley & Sons, New York (1958)

83) H. J. Bestmann und H. Schulz: Liebigs Ann.Chem. 674, 11 (1964)

84) H. J. Bestmann, G. Joachim, I. Lengyel, J. Oth, R. Merenyi: Tetrahedron Letters 28, 3355 (1966)

Ebenso verläuft die Umsetzung des phenylsubstituierten Benzoylacrylsäuremethylesters ($R=NO_2$). Das entstandene Produkt zeigt starke Ähnlichkeit im IR-Spektrum mit (100). Zusätzliche Nitroschwingung tritt bei 1520 cm^{-1} auf.

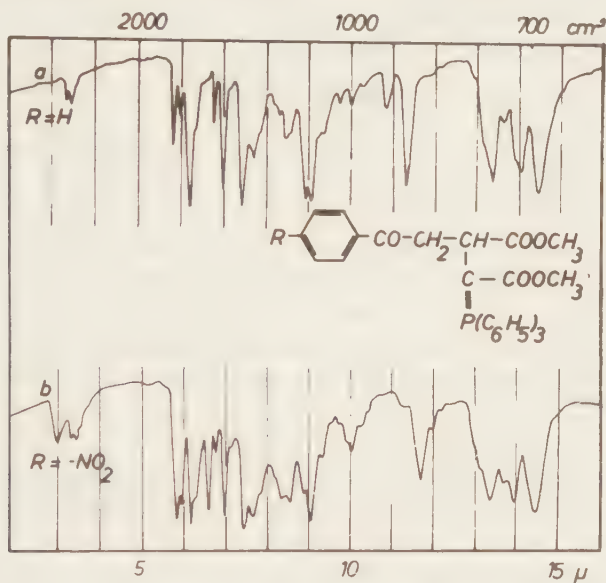


Abb. 12

IR-Spektren von

- a) Triphenylphosphin-1.2-dicarbomethoxy-3-benzoyl-propylen
- b) Triphenylphosphin-1.2-dicarbomethoxy-3(p-Nitrobenzoyl)-propylen

Diese Ergebnisse lassen den Schluß zu, daß die Reaktion von (97) und (98) eine Michaeladdition⁸⁵⁾ beider Komponenten darstellt. Aus dem intermediär entstandenen Betain bildet sich durch intramolekulare Protonenwanderung das stabile Triphenylphosphin-1.2-dicarbomethoxy-3-benzoylpropylen.

85) A. Michael: Ber.dtsch.Chem.Ges. 27, 2126 (1894)
33, 3731 (1900)

Versuche, weitere α, β -ungesättigte Ester, wie Croton-, Fumar- und Maleinsäuredimethylester mit (97) umzusetzen, scheitern an der schwachen Nukleophilie des Ylids.

Beim Übergang zu stark basischen Triphenylphosphinalkylenen vom Typ $(C_6H_5)_3P=CHR$ ($R = CH_3, C_6H_5$) traten bei der Umsetzung mit Benzoylacrylsäuremethylester Verharzungsreaktionen unter Abspaltung von Triphenylphosphin auf.

Das stabile Michaeladditionsprodukt ist zur Salzbildung fähig. Mit aliphatischen und aromatischen Carbonylverbindungen geht es dagegen keine Wittigreaktion ein⁸⁶⁾. Eine Anlagerung des Ylids an die Carbonylgruppe konnte auch nicht durch Säurekatalyse^{87), 88)} ausgelöst werden.

Der Grund für dieses Verhalten liegt in der starken Resonanzstabilisierung des Michaeladditionsprodukts. Durch die Delokalisation der Bindungselektronen wird die Nukleophilie stark herabgesetzt. Wie IR-spektroskopische Untersuchungen ergaben, hat die P-C-Doppelbindung in Yliden vom Typ $(C_6H_5)_3P^+-CR-CO-R$ nur noch geringen Doppelbindungscharakter⁸⁹⁾.

Bei der Verseifung des Ylids in methanolischer Kalilauge entstehen Acetonphenon und Triphenylphosphinoxid.

Beim Umsatz mit Kaliumtertiärbutylat in abs. Essigester kann nach 12-stündiger Reaktionszeit (97) aus der Lösung isoliert werden. Dieser rückläufige Prozeß folgt einer "Retro-Michael-addition".

86) G. Fodor, Tetrahedron Lett. 579 (1961)

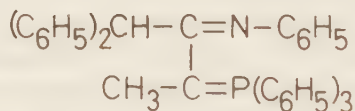
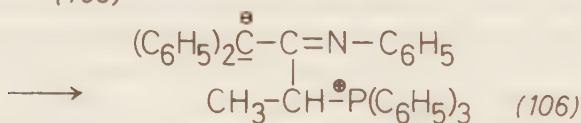
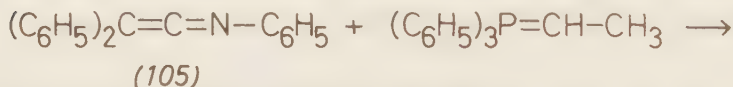
87) C. Rückard, S. Eichler und P. Baue: Angew.Chem.75,858 (1963)

88) S. Fliszar, R. Hudson und G. Salvadori: Helv.chim.Acta. 47, 159 (1964)

89) A. Speziale und K. Ratts, J.Amer.chem.Soc. 85, 2790 (1963)

Michaeladdition basischer Triphenylphosphinalkylene an die C-C-Doppelbindung von Ketenimininen

Die Umsetzung von Triphenylphosphinäthylen mit Diphenylketen-N-phenylimin (105) führt zu einem gelben, kristallinen Produkt. Wie das massenspektroskopisch ermittelte Molekulargewicht von 559,7 zeigt, hat eine Addition der beiden Komponenten stattgefunden. Auch bei dieser Reaktion kann ein intermediär gebildetes Betain (106) angenommen werden, das sich durch Protonenwanderung zu dem Ylid (107) stabilisiert.



(107)

Das IR-Spektrum der Verbindung (107) zeigt die starke Bande der C=N-Schwingung bei 1500 cm^{-1} . Die Phenylschwingungen treten bei 693 cm^{-1} und 740 cm^{-1} auf.

3. Experimenteller Teil

3.1 Gaschromatographische Trennung der dargestellten Isomeren- gemische.

Für die gaschromatographischen Untersuchungen standen ein Aerograph A 700 (Autoprog) und ein Aerograph 1525 der Firma Varian/Aerograph zur Verfügung.

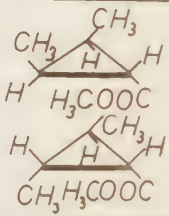
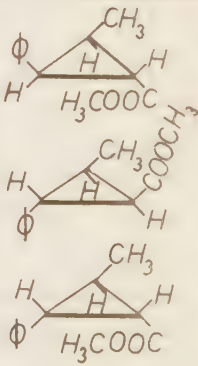
Nr.	Trägermaterial auf Chromosorb-W 40 - 50 mesh	Länge(m) $\phi=3/8''$	Tempe- ratur °C	Durchfluß- menge ml Helium/ min	Isomeren- gemisch
1	20 % Apiezon L	6	90	150	cis-, trans- Crotonsäure- methylester
2	20 % Dinonylphtha- lat	6	120	200	
3	30 % SE 30	6	190	190	 nur als Gemisch isolier- bar
4	20 % Reoplex	3,5	168	200	<i>l</i> -Methylitacon- säuremethylester
5	25 % FFAP	3,5	210	210	<i>l</i> -Propylitacon- säuremethylester

Tabelle 10

Präparative gaschromatographische Trennungen
der Isomergemische

Bei der gaschromatographischen Trennung der γ -substituierten Itaconsäuredimethylester beeinträchtigten Metallsäulen durch Polymerisation der Ester an der Säulenwand die Ausbeuten.

Für alle Trennungen wurden daher Glassäulen gleicher Dimensionierung verwendet. Aufgrund des hohen Siedepunktes waren die Isomeren des γ -Phenyl-itaconsäuredimethylester auch analytisch an Glasperlen (1 % Emulphor -O, Säulenlänge: 5 m) nicht trennbar.

Das Isomerengemisch der γ -Phenyl-itaconsäureester und der γ -Dimethyl-itaconsäureester wurden vom azeotropen Fumarsäuredimethylester auf einer FFAP-Säule wie in Trennung Nr.6 abgetrennt.

Die als Aerosol nach der Trennung anfallenden substituierten Itaconsäureester konnten nicht auf übliche Weise kondensiert werden, sondern wurden in silanierter Glaswolle (G) aufgefangen und das Auffanggefäß anschließend zentrifugiert.



Die quantitative Auswertung der Peakflächen wurde mit innerem Standart und einem Disc-Integrator der Firma Disc-Integrator, InC. durchgeführt.

3.2 Allgemeine Arbeitsmethodik zur Darstellung von Triphenylphosphinalkylenen

3.2.1 Darstellung der Phosphoniumsalze

Die in dieser Arbeit dargestellten Phosphoniumsalze werden durch direkte Reaktion von Triphenylphosphin mit der flüssigen Halogenverbindung ^{90), 91)} oder durch Umsetzung beider in einem Lösungsmittel hergestellt ⁹²⁾.

Zur Darstellung der Phosphoniumsalze aus leichtflüchtiger Halogenverbindung kann die Reaktion im Autoklaven, für weniger flüchtige in einem Lösungsmittel wie Benzol, Toluol, Chloroform, Xylol etc. durchgeführt werden. Die Verwendung stark polarer Lösungsmittel kann die Bildung bifunktioneller Phosphoniumhalogenide begünstigen ⁹³⁾.

Die Reaktion der beiden Komponenten hängt neben der Art des Alkylrestes stark von der Halogenverbindung ab. Obwohl sie in der Reihenfolge vom Chlor zum Jod zunimmt, verwendet man die leicht zugänglichen Bromide zur Synthese, da quartäre Phosphoniumjodide licht- und temperaturunbeständig sind. Gereinigt werden die entstandenen Salze durch Umkristallisation aus Äthanol oder Wasser bzw. durch Umfällen aus Chloroform mit Äther oder Essigester.

Die dabei zurückgehaltenen Lösungsmittelreste müssen durch sorgfältiges Trocknen im Vakuum entzogen werden.

Verwendete Phosphoniumsalze vom Typ $\left[\begin{smallmatrix} \text{C} & \text{H} \\ 6 & 5 & 3 \end{smallmatrix} \right] \text{P}^+ - \text{R}^- \text{X}^-$

- | | |
|--|--|
| 1) R = CH ₃ | X = Br ⁹⁾ |
| 2) R = C ₂ H ₅ | X = Br ⁹⁴⁾ |
| 3) R = C ₄ H ₉ | X = Br ⁹⁵⁾ |
| 4) R = CH (CH ₃) ₂ | X = Br ⁹⁶⁾ |
| 5) R = CH ₂ C ₆ H ₅ | X = Cl ⁹⁵⁾ |
| 6) R = Cyclohexyl | X = Br { Beide durch Umsetzung von Tri- |
| 7) R = CH ₂ -Cyclohexyl | X = Br { phenylphosphin und dem entspre- |
| | { chenden Bromid in Benzol nach |
| | { Methode 94) dargestellt |

3.2.2 Darstellung von Triphenylphosphinalkylenen

Die Phosphinalkylene werden durch Halogenwasserstoffabspaltung aus quartären Phosphoniumsalzen hergestellt, wobei das in α -Stellung zum Phosphor befindliche Proton eliminiert wird.

-
- 90) A. Michaelis und H. V. Soden: Lieb. Ann. Chem. 229, 319 (1885)
- 91) G. Wittig, H. Eggers und P. Duffner: Lieb. Ann. Chem. 619, 10 (1958)
- 92) R. Mechonlam und F. Sondheimer: J. Amer. chem. Soc. 80, 4386 (1957)
- 93) F. Friederich und H. Henning: Chem. Ber. 92, 2756 (1959)
- 94) G. Wittig und Wittenberg: Liebigs Ann. Chem. 606, 1 (1957)
- 95) K. Friederich und H.G. Henning: Chem. Ber. 92, 2756 (1959)
- 96) U. Fagerlund und D. Idler: J. Amer. chem. Soc. 79, 6473 (1957)

Zur Darstellung instabiler Ylide wurde in dieser Arbeit die Natriumamidmethode benutzt. Zu einer blauen Lösung von Natrium in trockenem, flüssigen Ammoniak werden katalytische Mengen von Eisen-(III)-nitrat gegeben, wobei unter Wasserstoffentwicklung das graue Natriumamid gebildet wird. Nach dem Hinzufügen der äquivalenten Menge des Phosphoniumsalzes wird die Suspension mit einem Magnetrührer gerührt, um eine vollständige Umsetzung zu erzielen. Nachdem der Ammoniak über ein Quecksilberventil abgedampft ist, wird der Rückstand mit einem Lösungsmittel ausgekocht und die Ylidlösung vom unlöslichen Natriumbromid abgefiltert. Wird das Phosphinalkylen weiter umgesetzt, so verzichtet man wegen seiner großen Empfindlichkeit gegen Sauerstoff und Feuchtigkeit auf eine Isolierung der Verbindung. Alle Arbeiten müssen unter Stickstoffschutz im Schlenck-Rohr durchgeführt werden.

Ylide mit Carbonyl- oder Carboalkoxygruppen im Molekül sind durch Resonanzstabilisierung luft- und feuchtigkeitsbeständig; daher lassen sich diese Verbindungen durch langsames Zutropfen einer verdünnten wässrigen Alkalilauge zu einer wässrigen Lösung des entsprechenden Phosphoniumsalzes in das in Wasser unlösliche Phosphinalkylen überführen.

Triphenylphosphincarbonmethoxymethylen wird aus dem durch Reaktion von Bromessigsäuremethylester und Triphenylphosphin erhaltenem Phosphoniumsalz mit Natronlauge dargestellt ⁹⁷⁾.

97) O. Isler, G. Gutmann, M. Montavon, R. Rueg, G. Ryso und P. Zeller: *Helv.Chim.Acta.* 40, 1242 (1957)

3.3 Beschreibung der Versuche

3.3.1 Cis-Crotonsäuremethylester

3.3.1.1 Butin-(2)-säure (Tetrolsäure) 98)

In einem 3-Halskolben werden in 1 kg PCl_5 300 g Acetessigester langsam eingetropft. Nach beendeter Reaktion wird die Mischung 3 Std. auf dem Wasserbad erwärmt. Unter Schütteln und Kühlen trägt man die erhaltene dunkle Flüssigkeit in das 5-fache Volumen von Eiswasser ein. 6-malige Benzolextraktion (je 150 ml), Abziehen des Lösungsmittels und Destillation des Rückstandes im Vakuum ergeben ein bald vollständig erstarrendes Destillat (154 g), das aus einem Gemisch von α - und β -Chlorcrotonsäure und ihrer beiden Ester besteht.

Auf dieses Produkt werden 240 g KOH in 1440 ml Wasser und 75 ml Äthanol gegeben und 1 Std. auf dem Wasserbad erwärmt (Längeres Erwärmen ist zu vermeiden!)

Nach dem Abkühlen wird vorsichtig mit einem Gemisch aus 330 ml conc. HCl und 200 ml Wasser angesäuert und ausgeäthert.

(Eine Erwärmung ist beim Ansäuern zu vermeiden, da sonst Äthoxy-Crotonsäure entsteht.)

Nach dem Ausäthern und Abziehen des Äthers bleibt Tetrolsäure als Öl, das langsam erstarrt, zurück.

Die Destillation im Vakuum ergibt 18,5 g reine Säure (10 % der Theorie).

Smp : 78 °C Kp 98) : 97 °C, 11 Torr

98) F. Feist: Liebigs Ann. Chem. 345, 100 (1906)

3.3.1.2 Tetrolsäuremethylester

Aus Nitrosomethylharnstoff wird nach der üblichen Methode eine ätherische Lösung von Diazomethan hergestellt, die bei -5°C in die ätherische Lösung der Tetrolsäure getropft wird. Die Reaktionstemperatur soll dabei -3°C nicht überschreiten. Die Diazomethanlösung wird bis zur schwachen Gelbfärbung zur Säurelösung gegeben und diese mit einem Siedestein ca. 5 Std. bei Raumtemperatur stehen gelassen. Nach Abziehen des Äthers wird der Rückstand fraktioniert.

Kp	: 54 - 54,5,	11 Torr
Kp _{Lit} ⁹⁹⁾	: 54,9-55,1,	13 Torr

Ausbeute (aus 18,5 g Tetrolsäure) 21 g Tetrolsäuremethylester
(97 % der Theorie)

3.3.1.3 Cis-Crotonsäure-methylester

Der Tetrolsäuremethylester wird stereoselektiv mit Lindlar-katalysator und elementarem Wasserstoff hydriert.

Pro Gramm Ester werden als Lösungsmittel 2,1 g CH_3OH und 2,0 g Wasser und 0,2 g Katalysator benötigt. Die Substanz wird in der angegebenen Menge Methanol/Wasser gelöst und zu dem vorhydrierten Katalysator in die Schüttelente gegeben. Um den schweren Katalysator gut mit der Wasserstoffatmosphäre in Berührung zu bringen, muß für ein kräftiges Schütteln gesorgt werden. Nach der Aufnahme der entsprechenden Menge Wasserstoff werden der entstandene cis-Crotonsäuremethylester und das Methanol aus dem Reaktionsgemisch abdestilliert.

99) Ballaus, Pr. indian. Acad. 8, 483 (1938)

Die gaschromatographische Trennung erfolgt bei 90 °C an einer 6 m Säule (20 % Apiezon auf Chromosorb-W, siehe Tabelle 10).

Kp. 119 °C (100)

Ausbeute ca. 57 % der Theorie

3.3.2 trans-Crotonsäure-methylester

In analoger Weise wurde käuflicher trans-Crotonsäuremethylester aus dem Isomerengemisch durch präparative Gaschromatographie (siehe Tabelle 10) von der in Spuren vorhandenen cis-Komponente abgetrennt.

3.3.3 Substituierte Methylcyclopropan-carbonsäuremethylester

3.3.3.1 1.2-Dimethylcyclopropan-carbonsäuremethylester-3

Die aus 18,55 g (50mMol) Triphenyl-äthyl-phosphoniumbromid durch die Natriumamidmethode dargestellte rote benzolische Lösung von Triphenylphosphinäthylen wird mit 5,1 g (50mMol) Crotonsäuremethylester versetzt; dabei erwärmt sich die tiefrote Lösung und die Farbe schlägt nach schwarzrot um. Nach einstündigem Erhitzen auf dem Wasserbad (längere Reaktionszeiten erhöhen die Ausbeute nicht wesentlich) war die Probe auf Triphenylphosphin positiv ⁸³⁾.

Die Reaktionslösung wird mit einer 25 % Schwefelsäure geschüttelt, um die noch vorhandenen basischen Bestandteile zu entfernen. Die Benzolphase wird ca. 2 - 3 Std. über Natriumsulfat getrocknet und nach dem Abfiltrieren 1 Std.

100) Freri, Atti V. Congr. naz. Chim. pura appl. Sardinien 362 (1932)

mit 10 g Methyljodid am Rückflußkühler erhitzt. Dabei scheiden sich 15,6 g (78 % der Theorie) Triphenylmethylphosphoniumjodid ab. Nach vorsichtigem Abdestillieren der filtrierten benzolischen Lösung über eine Kolonne geht bei 44,5 - 55,5 °C und 11 mm der 1.2-Dimethylcyclopropan-carbonsäure-methylester über.

Ausbeute an Isomerengemisch: 3,9 g (61 % der Theorie)

Analyse: $C_7H_{12}O_2$ (128,2)

ber. C 65,59 % H 9,44 %

gef. C 65,85 % H 9,33 % (1.2-cis-Dimethylcyclopropan-carbonsäureester-trans-3)

C 65,86 % H 9,41 % (1.2-trans-Dimethylcyclopropan-carbonsäuremethylester-3)

Die im Destillat noch vorhandenen Spuren von Methyljodid, Benzol und Crotonsäuremethylester werden bei der folgenden präparativen gaschromatographischen Trennung beseitigt (siehe Tabelle 6).

Bei Durchführung der Reaktion mit 1g cis-Crotonsäuremethylester (10mMol) werden 0,74 g (58 % der Theorie) an Isomerengemisch erhalten.

Das Isomerenverhältnis 1.2-cis-Dimethylcarbonsäuremethylester-trans-3:

1.2-trans-Dimethylcyclopropan-carbonsäuremethylester-3 betrug beim Umsatz des Ylids mit cis-Crotonsäuremethylester 15 : 85 und mit

trans-Crotonsäuremethylester 13 : 87.

Die Trennung erfolgt bei 120 °C an einer 6 m Säule (20 % Dinonylphthalat auf Chromosorb-W, siehe Tabelle 10).

1.2-cis-Dimethylcyclopropancarbonsäure-trans-3

2 g des 1.2-cis-Dimethylcyclopropan säuremethylester-trans-3 werden 2 Std. mit einem Gemisch aus 50%iger Kalilauge und Methanol im Verhältnis 1 : 1 am Rückflußkühler erhitzt. Um die unverseiften Anteile und den Methylalkohol aus dem Reaktionsgemisch zu entfernen, verdünnt man die Lösung mit der gleichen Menge Wasser und schüttelt zweimal mit je 50 ml Äther aus. Durch Ansäuern der wässrigen Phase mit einer 30%igen Schwefelsäure bis zur saueren Reaktion und 4-maliges Ausschütteln mit je 100 ml Äther erfolgt die Abtrennung der Cyclopropancarbonsäure. Abdestillation des Äthers und Trocknen auf Ton ergibt eine weiße, kristalline Masse.

Nach dem Umkristallisieren aus Petroläther und Sublimation der Verbindung im Ölpumpenvakuum bei 40 °C liegt die freie Säure in Form von farblosen Kristallen vor.

Schmelzpunkt der 1.2-cis-Dimethylcyclopropancarbonsäure-trans-3: 78 - 79 °C

Ausbeute: 0,9 (54 % der Theorie)

Analyse : $C_6H_{10}O_2$ (114,1)

ber.	C 63,13 %	H 8,83 %
------	-----------	----------

gef.	C 63,20 %	H 8,86 %
------	-----------	----------

Säurechlorid der 1,2-cis-Dimethylcyclopropan-carbonsäure-trans-3

3,8 g Cyclopropan-carbonsäure werden tropfenweise mit 20 g Thionylchlorid versetzt. Bis zur Beendigung der Gasentwicklung (ca. 1 Std.) erhitzt man am Rückflußkühler zum Sieden. Der Überschuß an Thionylchlorid, das bei dieser Reaktion gleichzeitig als Lösungsmittel wirkt, wird abdestilliert und das als Rückstand bleibende Säurechlorid rektifiziert.

Kp. 48 °C, 11 Torr

Ausbeute: 3,2 g (65 % der Theorie)

3.3.3.2 1-Methyl-2-Phenyl-cyclopropan-carbonsäure-methylester-3

Ansatz wie in 3.3.3.1: benzolische Lösung von Triphenylphosphinphenylmethylen aus 19,4 g (50mmol) des entsprechenden Phosphoniumchlorid und

5,1 Crotonsäuremethylester.

Nach 3-mal 24 Std. ist die Lösung nicht entfärbt, der Nachweis auf Triphenylphosphin verläuft jedoch positiv.

Nach Zugabe von 10 g Methyljodid fallen 5,7 g (28,5 % der Theorie)

Triphenyl-methyl-phosphoniumjodid aus.

Nach Abdestillieren des Benzols über eine Kolonne geht bei 89 - 95 °C der 1-Methyl-2-Phenyl-cyclopropan-carbonsäuremethylester (3) über.

Ausbeute an Isomerengemisch: 2,9 g (34 % der Theorie) bei
Umsetzung mit trans-
Crotonsäuremethylester
2,47 g (29 % der Theorie)

MG: 190,2

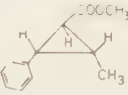
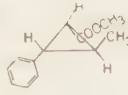
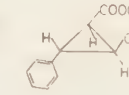
Analyse: (C₁₂H₁₄O₂)

ber.	C	75,76 %	H	7,42 %
gef.	C	75,49 %	H	7,5 %

Isomerenverhältnis von 1-Methyl-2-Phenylcyclopropan-carbon-
säuremethylester-3

Die gaschromatographische Trennung erfolgte bei 190° an
einer 6 m Säule (30 % SE 30 auf Chromosorb-W, siehe Tabel-
le 10)

Das Isomerenverhältnis
betrug bei der Umsetzung
mit cis-Crotonester
trans-Crotonester

		
45 %	12 %	43 %
55,5 %	11,5 %	33 %

3.3.3.3 1-Methyl-2-Propyl-cyclopropan-carbonsäure-
methylester-3

50mMol Ansatz wie in 3.3.3.1 mit benzolischer Lösung von
Triphenylphosphinbutyliden. Reaktionszeit 3 Std.

Ausbeuten: 3,15 g Isomerengemisch (36 % der Theorie)
beim Umsatz mit trans-Crotonsäuremethy-
l-ester

Bei der Reaktion von 10mMol cis-Crotonsäuremethylester mit 10mMol Ylid betrug die Ausbeute an Isomerengemisch 1,75 g (20 % der Theorie).

Kp.: 71 - 74 °C, 12 Torr

Analyse: $C_9H_{12}O_2$ (156)

ber. C 69,2 % H 10,25 %

gef. C 69,65 % H 10,57 %

Die gaschromatographische Trennung ergab nur 2 Isomere. (6 m Säulenlänge, 20 % Dinonylphthalat auf Chromosorb-W, Säulentemperatur: 145 °C, 200 ml He/min)

Das Isomerenverhältnis betrug bei der Umsetzung mit cis-Crotonsäuremethylester 7 : 93, bei der Umsetzung mit trans-Crotonsäuremethylester 9 : 91.

3.3.3.4 1.1.2-Trimethylcyclopropancarbonsäuremethylester-3

50mMol Ansatz wie 3.3.3.1 benzolischer Lösung von Triphenylphosphinisopropyliden. Reaktionszeit 4 Std.

Ausbeuten: 4,15 g (58,5 % der Theorie)

beim Umsatz mit cis-Crotonsäuremethylester

4,55 g (64 % der Theorie)

beim Umsatz mit trans-Crotonsäuremethylester

Kp.: 49 - 50 °C, 12 Torr Kp_{Lit}⁴⁴⁾ 63 - 64 °C, 24 Torr

Analyse: $C_8H_{14}O_2$ (142,2)

ber. C 67,6 % H 10,1 %

gef. *) C 68,4 % H 10,0 %

(*) Die Substanz zeichnet sich durch extreme Flüchtigkeit aus.)

Die präparative Abtrennung von Crotonsäureester- und Benzolspuren erfolgte durch präparative Gaschromatographie an einer 6 m Säule bei 90° (30 % SE 30 auf Chromosorb-W, 200 ml He/min).

3.3.3.5 40mMol Ansatz wie 3.3.3.1 mit Acrylsäuremethylester an Stelle des Crotonsäuremethylesters

Nach der Reaktionszeit von 3-mal 24 Std. ist die Probe auf Triphenylphosphin positiv. Mit 8 g Methyljodid fallen 2,66 g Triphenyl-methyl-phosphoniumjodid (16 % der Theorie) aus. Nach Abdestillieren des Benzols kristallisieren 5,58 g Triphenylphosphinoxid (20 % der Theorie) aus. Die Restsubstanz sind Polymerprodukte ohne definierten Schmelzpunkt.

3.3.3.6 Isomerisierungsversuche

Je 100 µl der substituierten Cyclopropan-carbonsäureester werden in 1 ml Benzol gelöst, die Lösung in Ampullen eingeschmolzen und 3-mal 24 Std. im Thermostaten auf 85 °C erwärmt.

Wie die gaschromatographischen Untersuchungen zeigen, tritt dabei keine Isomerisierung auf.

3.3.4 Photochemische Reaktion von Diazoessigsäuremethylester mit Buten ³⁸⁾

Eine Lösung von 8 g Diazoessigsäuremethylester in 50 ml Buten werden in einem Quarzkolben mit Trockenrohr 48 Std. mit einer Hereus-Hochdruck-Quarzlampe bestrahlt. Der Abstand der Lichtquelle vom Kolben muß dabei so bemessen sein, daß durch Luftkühlung und Rühren die Reaktionstemperatur unterhalb 0 °C gehalten werden kann. Nach beendeter Reaktion wird das überschüssige Buten abdestilliert und die zurückbleibende Flüssigkeit fraktioniert.

Der Umsatz trans-Buten mit Diazoessigsäuremethylester ergibt ein bei 55 - 61 °C, 12 Torr siedendes Gemisch dreier Substanzen.

Die Abtrennung der Nebenprodukte (keine Cyclopropanstruktur im NMR-Spektrum) durch präparative Gaschromatographie ergibt 1.2-trans-Dimethyl-cyclopropancarbonsäuremethylester-3 (Abb. 5, I, C).

Ausbeute: ca. 16 % der Theorie

Aus cis-Buten erhält man auf analogem Weg durch Fraktionieren des Reaktionsproduktes bei 38 - 50 °C, 12 Torr und gaschromatographischer Trennung von Nebenprodukten (Siehe Abb. 5 II) das Isomerengemisch der beiden 1.2-cis-Dimethylcyclopropancarbonsäuremethylester-cis-3 und 1.2-cis-Dimethylcyclopropancarbonsäuremethylester-trans-3 im Verhältnis 2 : 5.

Ausbeute: ca. 25 % der Theorie

Die präparative gaschromatographische Trennung erfolgt nach Tabelle 10.

3.3.5 Umsetzung von Phenylldiazomethan mit trans-Crotonester

3.3.5.1 140 g Tosylhydrazin (nach bekannter Methode ¹⁰¹⁾ aus p.Toluolsulfochlorid und Hydrazinhydrat dargestellt und aus Methanol umkristallisiert. Fp. 112 °C) werden in 150 ml heißem Methanol gelöst. Die methanolische Lösung wird filtriert und auf 50 °C gekühlt. Während der Zugabe von 500mMol frisch destillierten Benzaldehyd muß das Reaktionsgemisch mit Aceton/Trockeneis auf eine Temperatur unter 50 °C gehalten werden. Nach 5 Minuten ist die Reaktion beendet und die Lösung wird 2 Std. auf - 70 °C abgekühlt. Das ausgefallene Tosylhydrazon des Benzaldehyds kann abfiltriert und aus heißem Methanol umkristallisiert werden ⁶²⁾.

Ausbeute: 170 g (94 % der Theorie)

Smp: 127 °C Smp.: Lit. ¹⁰²⁾ 127 - 128 °C

3.3.5.2 Zu 38,1 g Tosylhydrazon fügt man 11 g Natrium-methylat und 190 ml Triäthylenglykol ⁵⁷⁾. Nach dem Abziehen des entstandenen Methanols wird das viskose Gemisch mit einem Magnetrührer in Bewegung gehalten und 1 Std. auf 60 ° erwärmt. Die erhaltene rote Lösung gießt man in 200 g Eiswasser und extrahiert solange mit kleinen Portionen n-Pentan, bis keine rote Lösung des Phenylldiazomethans entsteht.

Die Abtrennung der Wasserreste aus der tiefroten Pentanlösung erfolgt durch Ausfrieren in einem Aceton/Trockeneis-Bad.

101) C. De Puy und D. Froemsdorf: J.Amer.chem.Soc. 82, 634 (1960)

102) K. Freudenberg und F. Blümmel: Liebigs Ann.Chem. 440, 45/1

Nach dem schnellen Absaugen der Lösung kann das n-Pentan am Rotationsverdampfer entfernt werden. Dabei muß sich der Kolben mit der Phenyldiazomethanolösung in einem Eisbad befinden, da sonst explosionsartige Zersetzung des Phenyl-diazomethans eintreten kann. Das erhaltene tiefrote Öl ist über Trockeneis kürzere Zeit haltbar.

Ausbeute: 6 g Phenyldiazomethan (67 % der Theorie)

3.3.5.3 Unter den gleichen Bedingungen wie in Versuch 3.3.4 wird die photolytische Abspaltung des Phenylcarbens aus Phenyldiazomethan vorgenommen.

6 g Phenyldiazomethan werden in 20 ml n-Pentan gelöst und mit 10 g trans-Crotonsäuremethylester versetzt. Nach 8-stündiger Belichtung und Kühlung auf 10 °C war die Farbe der Reaktionslösung nach gelb umgeschlagen. Die Destillation ergab bei 80 - 90 °C und 1,5 Torr das Isomerengemisch des 1-Methyl-2-Phenyl-cyclopropancarbonsäuremethylester-3.

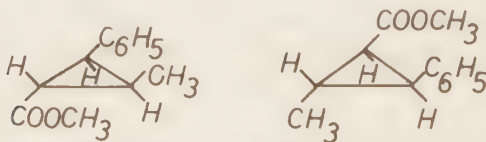
Ausbeute: 3,7 g Ester (26 % der Theorie)

Analyse : $C_{12}H_{14}O_2$ (190,2)

ber. C 75,76 % H 7,42 %

gef. C 76,31 % H 7,55 %

Das Isomerengemisch besteht aus den Formen



Cis-Crotonsäuremethylester isomerisiert bei der Belichtung zum trans-Ester, daher verläuft der analoge Versuch mit Phenyldiazomethan zu den entsprechenden Cyclopropan-carbonsäuren nicht stereoselektiv.

3.3.6 Dimerisierung des Phenylcarbens zu Stilben

Die Lösung von 6 g Phenyldiazomethan in Äther wird langsam in der Kälte zu einer Suspension von 0,5 g Kupfer-(I)chlorid in Crotonsäuremethylester getropft, wobei eine heftige Stickstoffentwicklung auftritt. Nach Abziehen des Lösungsmittels bleibt ein gelbes Öl zurück, das sich im rotierenden Kugelrohr destillieren läßt und aus cis- und trans-Stilben besteht.

Ausbeute: 5,1 g cis- und trans-Stilben (42 % der Theorie)

Gaschromatographische Untersuchungen ergeben ein Verhältnis cis-:trans-Stilben von 1 : 2.

3.3.7 Versuch einer Addition des Äthylcarbens an Zimtsäuremethylester

3.3.7.1 Nitroäthylharnstoff

1,5 Mol Äthylaminhydrochlorid und 5 Mol Harnstoff werden in 400 ml Wasser gelöst und unter Rückfluß 3 Std. erhitzt. Nach Zugabe von 1,6 Mol Natriumnitrit läßt man die auf - 10 °C abgekühlte Lösung in verdünnte Schwefelsäure (600 g Eis und 110 g konzentrierte Schwefelsäure) langsam einfließen, wobei die Temperatur nicht über 0 °C steigen soll. Die sich abscheidenden Flocken der Nitrosoverbindung werden abgesaugt und mit Eiswasser gewaschen. Das Rohrprodukt wird einmal aus Methanol umkristallisiert.

Ausbeute: 47 g (27 % der Theorie)

Smp: 102 °C

Smp_{Lit.}¹⁰³⁾ 103 - 104 °C

Die Umsetzung zu Diazoäthylen erfolgt in bekannter Weise durch Erwärmen einer ätherischen Lösung von Nitrosoäthylharnstoff mit 25 % methylalkoholischer Kalilauge und Überdestillation des Äther-Diazoäthangemisches ¹⁰⁴⁾.

3.3.7.2 Die aus 10 g Nitrosoäthylharnstoff nach Versetzen mit Lauge abdestillierte ätherische Lösung von Diazoäthan wird langsam zu einer auf - 5° gekühlten Suspension von 0,5 g Kupfer(I)chlorid und Zimtsäuremethylester getropft ⁶⁰⁾. In der Reaktionslösung können gaschromatographisch mit Vergleichsproben cis- und trans-Buten nachgewiesen werden.

Eine Addition des Carbens an Zimtsäure-methylester wird nicht beobachtet.

Ausbeute: 2,1 g Buten (gaschromatographisch ermittelt)

3.3.8 Darstellungen von γ -substituierten Itaconsäuremethylester

3.3.8.1 γ -Methyl-Itaconsäure-dimethylester

18,55 g (50mMol) Triphenyl-äthyl-phosphoniumbromid werden durch die Natriumamidmethode zum Ylid umgesetzt. Die filtrierte benzolische rote Ylidlösung wird in der Kälte mit 7,2 g

103) E. Werner, J.chem.Soc. 115, 1093 (1919)

104) H. v. Pechmann, Chem.Ber. 31, 2640 (1898)

Fumarsäure-dimethylester umgesetzt. Dabei tritt eine Wärmeentwicklung auf und die Lösung entfärbt sich. Anschließend wird noch eine Stunde erhitzt; nach dieser Reaktionszeit werden 10 g Methyljodid zugegeben und noch eine weitere Stunde am Rückflußkühler erhitzt. Aus der benzolischen Lösung fallen dabei 10,1 g Triphenyl-methyl-phosphoniumjodid (50 % der Theorie) aus. Nach dem Abdestillieren des Benzols erhält man bei der Fraktionierung des Rückstandes bei 2 mm, 75 - 80 °C das Isomere ngemisch der Methylitaconsäureester.

Kp_{Lit} 76) des trans-Isomeren: 73 - 74 °C, 1,5 mm

Ausbeute: 2,6 g (30,5 der Theorie)

Analyse : C₈H₁₂O₄ (172,2)

ber. C 55,80 %	H 7,03
gef. C 56,02 %	H 7,13 cis-Isomere I
C 55,76 %	H 7,14 trans-Isomere II

Isomerenverhältnis I(cis) : II(trans) = 2 : 1

Die Umsetzung von Triphenylphosphinäthylen mit Maleinsäuredimethylester wird nach obiger Vorschrift durchgeführt.

Die ebenfalls im Verhältnis 2 : 1 auftretenden Isomeren sind mit den beiden aus Fumarsäuremethylester entstandenen identisch.

Ausbeute: 4,2 g (63 % der Theorie)

Die präparative Trennung erfolgte bei 168 °C an einer 3,5 m Säule (20 % Reoplex auf Chromosorb-W, siehe Tabelle 10).

γ -Methylitaconsäure

0,5 g des cis-Methylitaconsäuremethylesters und 10 ml einer Mischung aus 5 g KOH, 10 g Wasser und 10 ml Methylalkohol werden am Rückflußkühler 2 Std. erhitzt. Um unverseifte Anteile zu entfernen, schüttelt man nach dem Erkalten 2-mal mit je 20 ml Äther aus. Nach dem Ansäuern der wässrigen Phase mit 30%iger Schwefelsäure erfolgt die Extraktion der Methylitaconsäure mit 3-mal 20 ml Äther. Trocknen der ätherischen Lösung mit Natriumsulfat, Entfernen des Lösungsmittels und Abpressen des Rückstandes auf Ton führt zum kristallinen Produkt. Umkristallisation aus wenig Methanol und Sublimation im Ölpumpenvakuum gibt die reine Säure in Form farbloser Kristallplättchen.

Smp. 146 - 148 °C

Ausbeute: 0,3 g (71 % der Theorie)

Analyse : $C_6H_8O_4$ (144,1)

ber. C 50,0 % H 5,6 %

gef. C 50,15 % H 5,8 %

Die Isomere II wird in der gleichen Weise verseift.

Ausbeute: 0,1 g (60 % der Theorie)

Smp. 165 - 168 °C

Smp.⁷⁶⁾ Lit 165 - 167 °C

Analyse : $C_6H_8O_4$ (144,1)

ber. C 50,0 % H 5,6 %

gef. C 50,0 % H 5,76 %

3.3.8.2 γ -Propyl-itaconsäure-dimethylester

100mMol Ansatz wie in 3.3.8.1

Ausbeute mit Fumarsäuredimethylester: 6,51 g (43 % der Theorie)
mit Maleinsäuredimethylester: 7,9 g (39,5 % der Theorie)

Kp : 175 °C 1 Torr (cis-Isomere)
180 - 181 °C 1 Torr (trans-Isomere)
(durch Mikrodestillation bestimmt)

Analyse: $C_{10}H_{16}O_4$ (200,2)

ber.C	59,98 %	H	8,05 %	
gef.C	60,16 %	H	8,10 %	cis-Isomere
C	60,55 %	H	8,13 %	trans-Isomere

Trennung der Isomeren erfolgte gaschromatographisch an einer 3,5 m Säule (25 % FFAP auf Chromosorb-W, siehe Tabelle 10).

3.3.8.3 γ -Phenyl-Itaconsäuredimethylester

100mMol Ansatz wie in 3.3.8.1

Ausbeute mit Fumarsäuredimethylester: 5,27 g (22,5 % der Theorie)
mit Maleinsäuredimethylester: 5,85 g (25 % der Theorie)

Kp : 121 - 127 °C, 0,05 Torr

Analyse: $C_{13}H_{14}O_4$ (234,2)

ber.C	66,65 %	H	6,02 %
gef.C	66,65 %	H	6,02 %

3.3.8.4 *l*-Dimethyl-Itaconsäuredimethylester

50mMol Ansatz wie in 3.3.8.1

Ausbeute mit Fumarsäuredimethylester : 4 g (43 % der Theorie)
mit Maleinsäuredimethylester: 4,3 g (48 % der Theorie)

Kp : 54,5 - 56 °C 0,2 Torr

Analyse : $C_9H_{14}O_4$ (186,1)

ber. C 58,05 % H 7,58 %

gef. C 58,09 % H 7,69 %

3.3.9.1 Bromessigsäuremethylester-2D

Zu 20 g voll deuterierte Essigsäure gibt man 160 mg roten Phosphor, 10 Tropfen PBr_3 und 17 ml Brom. Das Gemisch wird 1 Std. auf 60 °C und anschließend 2 Std. auf 100 °C erwärmt. Nach der Reaktion vertreibt man bei 60 °C das überschüssige Brom mit einem Stickstoffstrom. Die rohe Bromessigsäure wird durch Zutropfen einer auf übliche Weise dargestellten Diazomethanlösung bei - 5 °C verestert. Nach dem Trocknen der ätherischen Lösung wird das Lösungsmittel abgezogen und der Bromessigsäuremethylester destilliert.

Kp : 142 - 147 °C

Ausbeute : 24,5 g (50 % der Theorie)

3.3.9.2 Triphenylphosphin-carbomethoxymethyl- carbomethoxy-methylen-2D

Eine Lösung von 20 g Triphenylphosphincarbomethoxymethylen in 100 ml abs. Essigester versetzt man mit 3 ml Bromessigsäuremethylester-2D. Nach 4-stündiger Reaktion wird das ausgefallene Triphenyl-carbomethoxy-methyl-phosphonium-bromid abgesaugt. Der nach Abziehen des Lösungsmittels verbleibende Rückstand kann in abs. Essigester umkristallisiert werden.

Ausbeute : 10 g (82 % der Theorie)

Smp : 158 - 159 °C

3.3.9.3 Fumarsäuredimethylester-2D

In einem rotierenden Kugelrohr werden 4 g Triphenylphosphincarbomethoxymethyl-carbomethoxymethylen-2D bei 12 Torr auf 170 - 190 °C erhitzt. Aus dem Destillat wird der Fumarsäuredimethylester-2D durch zweimalige Sublimation abgetrennt.

Ausbeute : 1 g Fumarsäuredimethylester (70 % der Theorie)

ca. 7 % der Verbindung sind undeutelierte Fumarsäuredimethylester (Berechnung aus dem H^1 -NMR-Spektrum).

3.3.10 Umsetzung von Triphenylphosphinäthylen mit einem Gemisch aus deuteriertem und nicht deuteriertem Fumarsäuredimethylester

3 g Triphenyl-äthyl-phosphoniumbromid werden durch die Natriumamidmethode zum Ylid umgesetzt. Die Reaktion dieser Ylidlösung mit einem Gemisch aus 1 g Fumarsäuredimethylester-2D und 1 g undeuteriertem Fumarsäuredimethylester verläuft wie bei Versuch 3.3.8.1.

Ausbeute : 0,6 g *l*-Methylitaconsäuredimethylester

3.3.11 Isomerisierungsreaktionen

Je 0,5 g der cis- und trans-Isomeren von -substituierten Itaconsäuredimethylester versetzt man tropfenweise mit der benzolischen Lösung des entsprechenden Ylids, bis die rote Farbe bestehen bleibt. Nach 3-stündigem Erhitzen kann im Gaschromatogramm das Auftreten der Isomergemische im Verhältnis 1 : 1 beobachtet werden.

3.3.12 Benzoylacrylsäuremethylester

30 g der aus Maleinsäureanhydrid und thiophenfreiem Benzol dargestellten Benzoylacrylsäure ¹⁰⁵⁾ werden in 500 ml absoluten Methylalkohol gelöst. Die Lösung wird in einem Dewar-Gefäß mit einer Mischung aus Aceton/Trockeneis auf 20 °C gekühlt. Dann wird bis zur Sättigung trockenes Chlorwasserstoffgas eingeleitet. Dabei darf die Temperatur nicht über 20° steigen, da sonst Polymerisation der Säure eintritt. Nach eingetretener Sättigung bleibt das Reaktions-

105) Org.Synth. Coll. Voll III, 109 Wiley & Sons, New York

gemisch bei Raumtemperatur 24 Std. stehen. Nach dieser Zeit werden $\frac{3}{4}$ des Methylalkohols im Wasserstrahlpumpenvakuum abdestilliert. Der zurückbleibende dunkelbraune, ölige Rückstand wird mit 10 %-iger Natriumbicarbonatlösung gewaschen und 3-mal je 100 ml Äther extrahiert. Die getrocknete Ätherphase wird vom Lösungsmittel befreit und der Rohester im Vakuum bei 90° Badtemperatur destilliert.

Beim Abkühlen erstarrt der Ester zu gelben Kristallen.

Smp : 32 °C (Smp_{Lit}¹⁰⁶⁾ 30 - 32 °C)

Am Gaschromatograph (1 % Emulphor-O auf Perlen 0,22 mm, 2m.175 °C) zeigte sich die Substanz mit einem auf anderem Wege³¹⁾ hergestellten Benzoylacrylsäureester identisch.

Ausbeute : 25,5 g Benzoylacrylsäuremethylester (79 % Theorie)

3.3.13 Triphenylphosphin-1.2-dicarbomethoxy-3-benzoylpropylen³¹⁾

3.3.13.1 Benzoylacrylsäuremethylester und Triphenylphosphincarbomethoxy-methylen

werden im Molverhältnis 1 : 1 in abs. Essigester gelöst und 2 Std. gekocht.

Beim Einengen des Lösungsmittels fallen Kristalle von Triphenylphosphin-1.2-carbomethoxy-3-benzoylpropylen aus. Amp. 187 °C.

Im Rückstand lassen sich neben Triphenylphosphin-carbomethoxymethylen Spuren von Triphenylphosphin nachweisen.

106) K. Kosniewski, C. II, 1190 (1906)

Analyse : $C_{32}H_{29}O_5P$ (524,6)

ber. C 73,27 % H 5,57 %

gef. C 73,09 % H 5,45 %

Die Ausbeute ist vom verwendeten Lösungsmittel abhängig.

Bei einem Ansatz von 20mmol (6,88 g) Triphenylphosphin-carbomethoxymethylen und 20mmol (3,8 g) Benzoylacrylsäuremethylester betrugen die

Ausbeuten :

in Chloroform	8,2 g	Michaeladditions-	(78,5 % der Theorie)
		produkt	
Essigester	7,7 g	- " -	(74 % der - " -)
Benzol	4,1 g	- " -	(39 % der - " -)
Toluol	1,9 g	- " -	(18 % der - " -)

3.3.13.2 21,5 g Triphenylphosphin-carbomethoxymethylen

werden in 200 ml absolutem Essigester gelöst und mit 4 g ω -Phenacylbromid versetzt (17). Die Lösung färbt sich beim Kochen (2 Std.) gelb und ein weißer Niederschlag von Triphenyl-carbomethoxymethylphosphoniumbromid fällt aus. Aus dem Filtrat kristallisieren beim Einengen 7,1 g Triphenylphosphin-1.2-dicarbomethoxy-3-benzoyl-propylen aus.

Smp. 187° Ausbeute : 68 % der Theorie

Der Mischschmelzpunkt beider auf verschiedenem Wege dargestellten Michaeladditionsverbindungen zeigte keine Depression.

3.3.14 Triphenylphosphin-1.2-dicarbomethoxy-3-(p-Nitrobenzoyl)-propylen

10,5 g Triphenylphosphin-carbomethoxy-methylen werden in 250 ml absolutem Essigester gelöst und eine Stunde mit ω -Brom-p-Nitro-Phenacylbromid gekocht. Die Lösung färbt sich dabei braunrot und ein weißer Niederschlag von Triphenyl-carbomethoxy-methyl-phosphoniumbromid fällt aus. Beim Einengen des Lösungsmittels erhält man ockergelbe Kristalle, die 2 X aus absolutem Essigester umkristallisiert werden.

Smp : 193°

Ausbeute : 3,3 g (58 % der Theorie)

3.3.15 Triphenyl-1.2-Dicarbomethoxy-3-benzoyl-propylphosphonium-chlorid

3.3.15.1 10,5 g Triphenylphosphin-1.2-dicarbomethoxy-3-benzoylpropylen

werden in 750 ml abs. Benzol gelöst. In die Lösung wird trockener Chlorwasserstoff unter Kühlung (0 °C) eingeleitet. Das ausgefallene gelbe Öl wird im Scheidetrichter vom Benzol getrennt und am Rotationsverdampfer vom restlichen Lösungsmittel befreit. Der glasig amorphe Rückstand wird mit Methylenchlorid/Äther umgefällt.

Die schwach gelben Kristalle sind stark hygroskopisch und zersetzen sich spontan bei 145°.

Ausbeute : 4,5 g (80 % der Theorie)

MG : 561,0 (experimentell bestimmt: 558)

3.3.15.2 5,3 g Triphenylphosphin-1.2-Dicarbomethoxy-3-benzoylpropylen

werden in 500 ml 20%-iger Salzsäure unter schwachem Erwärmen gelöst. Die Lösung wird filtriert und am Rotationsverdampfer das Lösungsmittel entfernt. Der Rückstand wird wie bei 5.3.4.1 aufgearbeitet.

3.3.16 Umsetzung von Diphenylketen-N-phenylimin mit Triphenylphosphinäthylen

2 g (20mMol) Diphenylketen-N-Phenylimin und 20mMol Äthylid werden in abs. Benzol 48 Std. am Rückfluß erhitzt.

Nach der Reaktion wird das Lösungsmittel abgedampft und das als Rückstand erhaltene braune Öl in wenig abs. Essigester gelöst und auf - 40 °C abgekühlt.

Durch Überschichten mit abs. Äthanol fallen nach längerem Stehen gelbe Kristalle aus, die abgesaugt und mit kaltem Wasser gewaschen werden. Umkristallisation aus Äthanol ergibt dunkelgelbe Kristalle, die sich an der Luft langsam dunkelbraun färben.

Smp : 156 - 158 °C unter Zersetzung

Analyse : $C_{40}H_{34}NP$ (559,7)

ber. C 85,95 % N 2,5 %

gef. C 85,9 % N 2,4 %

Ausbeute : 4,1 (73 % der Theorie)

3.3.17 Verseifung des Triphenylphosphin-1,2-dicarbo- methoxy-3-benzoylpropylen

3.3.17.1 5,3 g des Ylids

werden in einem Gemisch aus Methylalkohol und Wasser im Verhältnis 2 : 1 gelöst und mit 3 g Kaliumhydroxyd 2 Std. lang gekocht. Das Reaktionsgemisch wird in eine phosphorsaure Lösung von 2,4-Dinitro-phenyl-hydrazin mit Wasserdampf überdestilliert. Der entstandene Niederschlag ist das Hydrazon des Acetophenons, wie Mischschmelzpunkt und Dünnschichtchromatographie beweisen.

Aus dem Rückstand des destillierten Reaktionsgemisches konnte Triphenylphosphinoxid isoliert werden.

Ausbeute : 2,2 g Phosphinoxid (79 % der Theorie)

3.3.17.2 Retro-Michaeladdition:

5,3 g Michaeladditionsprodukt werden in 100 ml abs. Essigester gelöst. Man fügt 3 g Kalium-tertiär-butylat hinzu und läßt das Gemisch 12 Std. stehen. Beim Einengen des Lösungsmittels fallen Kristalle aus, die durch Mischschmelzpunkt und IR-Spektren als Triphenylphosphincarbomethoxymethylen identifiziert werden können.

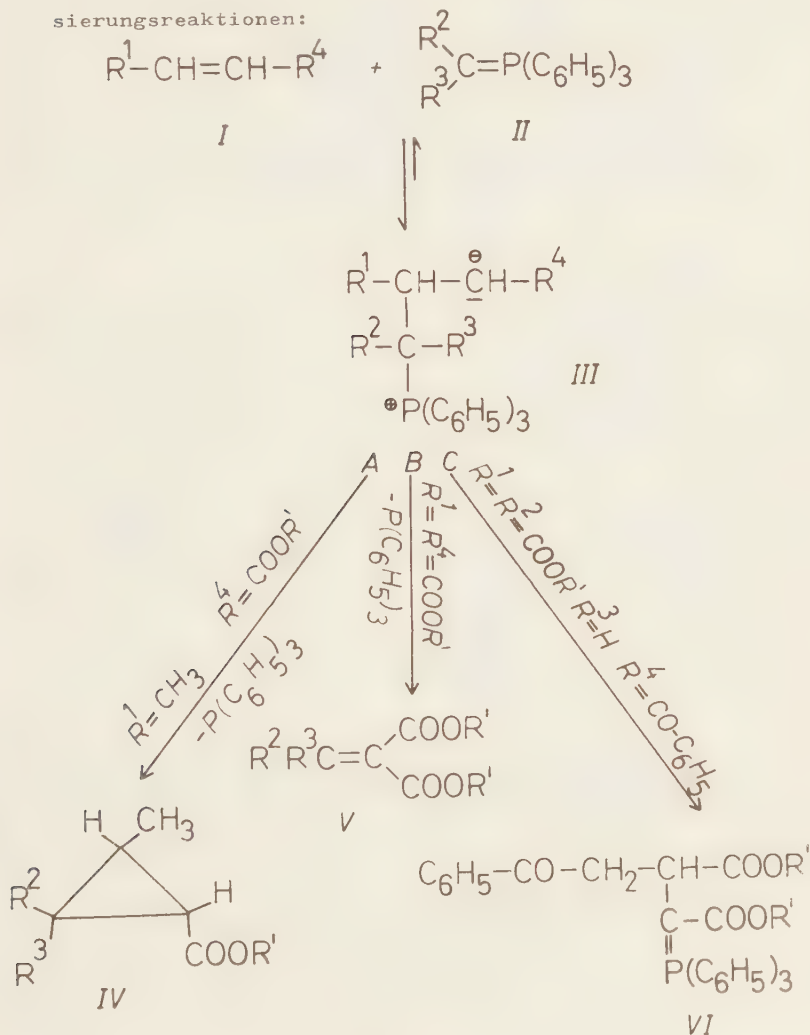
Smp. 161 - 162°

Die IR-Spektren werden in KBr oder als Substanzfilm mit dem Spektralphotometer IR-8 (Beckmann), die NMR-Spektren mit dem 60 Mc und 100 Mc der Firma Japan Electron Optics Lab. und die Massenspektren mit dem Gerät Atlas CH₄ aufgenommen werden.

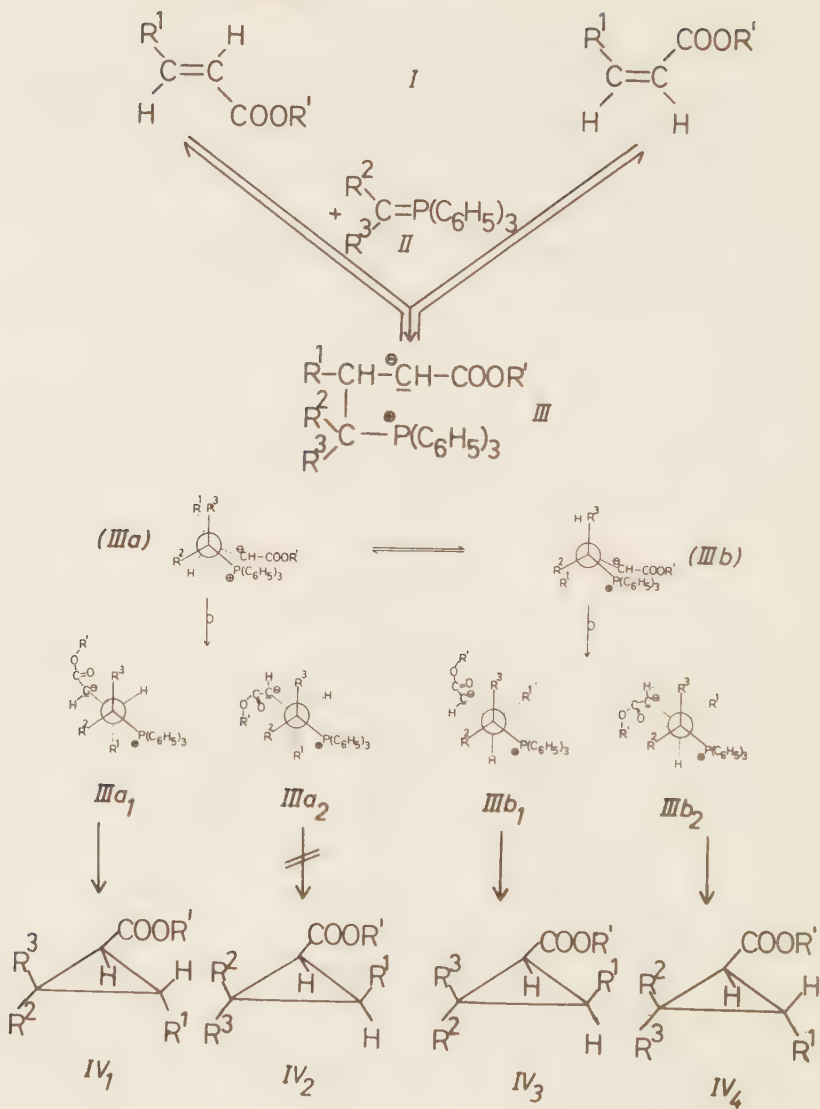
An dieser Stelle gilt mein Dank Herrn Dr. Geibel, Fräulein Schmidt und Herrn Kunstmann für die Aufnahme der NMR-, IR- und Massenspektren, sowie Frau Brotanek für die Ausführung der C,H-Analysen.

Zusammenfassung

Bei der Umsetzung von Phosphinalkylenen (II) mit aktivierten C=C-Doppelbindungen α, β -ungesättigter Carbonsäureester (I) bestehen für das primär gebildete Betain (III) in Abhängigkeit von den Substituenten R drei Stabilisierungsreaktionen:



Reaktionsweg A:



Das Triphenylphosphinalkylen (II) steht über das Betain (III) im Gleichgewicht mit den beiden isomeren Estern (I).

Das Betain (III) tritt dabei in zwei diastereoisomeren Formen (III a) und (III b) auf.

Der in einer intramolekularen S_N2 -Reaktion ablaufende Ringschluß macht eine Drehung der Substituenten gegeneinander um 180° notwendig. Das führt zusammen mit der zusätzlichen Möglichkeit einer cis- und trans-Stellung der Carboalkoxygruppe zu vier Übergangszuständen (III a 1, III a 2, III b 1, III b 2).

Eine sterisch ungünstige Häufung der Substituenten im Übergangszustand (III a 2) verhindert die Bildung der entsprechenden Cyclopropanverbindung.

Nach der Abspaltung von Triphenylphosphin werden im Reaktionsprodukt die isomeren Verbindungen (IV₁), (IV₃) und (IV₄) gefunden.

Das Verhältnis der gebildeten Cyclopropanderivate (IV₁), (IV₃) und (IV₄) wird durch die Übergangszustände bestimmt:

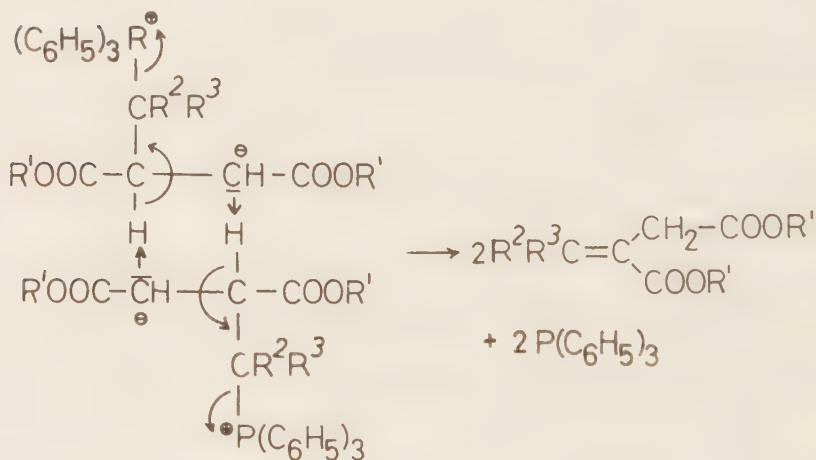
- 1) Bei der Ausbildung der Diastereoisomeren (III a) und (III b) tritt in beiden Formen eine verschieden starke Hemmung auf.
- 2) Durch die notwendige Drehung der Substituenten um 180° treten Substituenteneffekte auf, welche die Bildung der Rotameren (III_{a1}), (III_{b1}) und (III_{b2}) stark beeinflussen.

Beim Übergang zu Substituenten mit großer Raumerfüllung gewinnt der zweite Übergangszustand gegenüber dem ersten an Bedeutung für den Reaktionsablauf.

Reaktionsweg B :

Sind 2 Carboalkoxygruppen an der C=C-Doppelbindung der Verbindung (I), so stabilisiert sich das bei der Umsetzung mit dem Triphenylphosphinalkylen (II) entstandene Betain (III) durch Abspaltung von Triphenylphosphin und Protonenwanderung unter Ausbildung der isomeren β' -substituierten Itaconsäurediester (V).

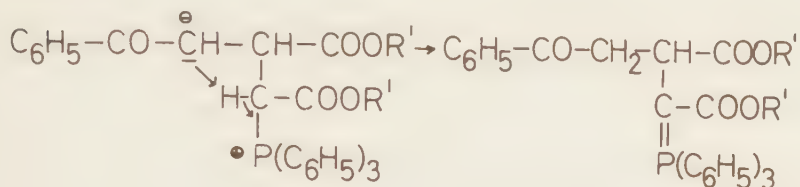
Mit Hilfe von deuterierten Verbindungen konnte bewiesen werden, daß die Protonenverschiebung intermolekular verläuft.



III

Reaktionsweg C :

Im Falle von $R^1 = \text{CO}-\text{C}_6\text{H}_5$ und $R^3 = \text{COOR}'$ entsteht durch Protonenwanderung ein stabiles Michaeladditionsprodukt (VI).



VI

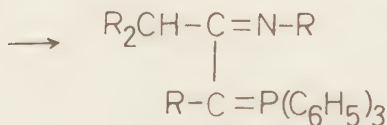
Durch Resonanzstabilisierung ist das Michaeladditionsprodukt nicht in der Lage, mit Carbonylverbindungen zu reagieren.

Mit Kaliumtertiärbutylat bildet sich in einer "Retro-Michaeladdition" das Ausgangsyld zurück.

Bei der Umsetzung von basischen Triphenylphosphinalkylenen mit Keten-N-iminen (VII) entsteht ebenfalls durch Protonenwanderung ein stabiles Michaeladditionsprodukt vom Typ (VIII).



VII



VIII

L e b e n s l a u f

Günter J o a c h i m ,
geboren am 24. 4. 1937 in Nürnberg als Sohn des
Diakons Heinrich Joachim und seiner Ehefrau Therese,
geb. Wiesel.

Vom September 1943 bis Juli 1948 besuchte ich die
Volksschulen in Nürnberg, Weißenkirchberg (Mfr.)
und Sulzbach-Rosenberg, anschließend die Realschule
in Sulzbach-Rosenberg.

1948 trat ich in die Oberrealschule an der Löblein-
straße in Nürnberg über, an der ich im Juli 1957
die Reifeprüfung ablegte.

Im Wintersemester 1957/58 begann ich an der Universi-
tät Erlangen-Nürnberg das Studium der Chemie. Im
Juli 1961 legte ich dort das Diplomchemiker-Vorexamen
und im Mai 1964 das Diplomchemiker-Hauptexamen ab.
Vom Juli 1964 bis Juli 1965 führte ich unter Anlei-
tung von Professor Dr. H. J. Bestmann die Diplom-
arbeit aus.

Offsetdruck - Fotodruck

Josef Hogl

8520 Erlangen, Hauptstr. 109, (Nähe Martin-Luther-Platz,) Tel. 22990

Offsetdruck-Fotodruck

J. Hogl, 852 Erlangen, Hauptstr. 109, (Nähe Martin-Luther-Platz) Tel. 22990